Série A, n° 2354
N° d'ordre :
3226

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-CHARLES PARIAUD

1re THÈSE. — Activité optique du camphre et de la fenchone dans les solvants anhydres et humides.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 15 juin 1948 devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL..... *Président.*
E. DARMOIS..... } *Examinateurs*
G. CHAMPETIER.. }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1951

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **PARIAUD.**
Prénoms : **Jean-Charles.**

Date de la soutenance : 15 juin 1948.
Numéro d'ordre : 3226. *Série A*, n° 2354.

PARIAUD (Jean-Charles). — Activité optique du Camphre et de la Fenchone dans les solvants anhydres et humides. *Paris,* Masson, 1951. In-8°, 64 p., 29 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2354. N° 3226.

PARIAUD (Jean-Charles). — Activité optique du Camphre et de la Fenchone dans les solvants anhydres et humides. *Paris,* Masson, 1951. In-8°, 64 p., 29 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2354. N° 3226.

PARIAUD (Jean-Charles). — Activité optique du Camphre et de la Fenchone dans les solvants anhydres et humides. *Paris,* Masson, 1951. In-8°, 64 p., 29 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2354. N° 3226.

PARIAUD (Jean-Charles). — Activité optique du Camphre et de la Fenchone dans les solvants anhydres et humides. *Paris,* Masson, 1951. In-8°, 64 p., 29 fig.

Th. Sc. Phys. Paris, 1948. Série A, 2354. N° 3226.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550028_0044

Série A, n° 2354
N° d'ordre :
3226

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-CHARLES PARIAUD

1re **THÈSE**. — Activité optique du camphre et de la fenchone dans les solvants anhydres et humides.

2e **THÈSE**. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 15 juin 1948 devant la Commission d'examen.

MM. P. PASCAL..... *Président.*
E. DARMOIS..... } *Examinateurs.*
G. CHAMPETIER.. }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MEDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1951

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	†	Botanique.
G. JULIA	†	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	†	Minéralogie.
A. DENJOY	†	Théorie des fonctions et Topologie.
L. LUTAUD.....	†	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	†	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	†	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	†	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	†	Géologie.
P. PASCAL.....	†	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....		Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	†	Chimie organique.
FOCH	†	Mécanique physique et expérimentale.
PAUTHENIER.....	†	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	†	Théories physiques.
JOB.....		Chimie générale.
PRENANT	†	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	†	Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	†	Physiologie végétale.
GARNIER.....	†	Géométrie supérieure.
PÉRÈS	†	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	†	Chimie minérale.
LAUGIER	†	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	†	Technique aéronautique.
M. CURIE.....	†	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	†	Hautes températures.
CHAZY	†	Mécanique analytique.
H. GAULT	†	Chimie appliquée.
CROZE	†	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	†	Théories chimiques.
VALIRON	†	Calcul différentiel et calcul intégral.
BARRABÉ	†	Géologie structurale et Géologie appliquée.
VAVON.....	†	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	†	Mathématiques générales.
Jacques BOURCART.	†	Géographie physique et Géologie dynamique.
AUBEL	†	Chimie biologique.
Mme JOLIOT-CURIE.	†	Physique générale et Radio-activité.
PLANTEFOL.....	†	Botanique.
CABANNES	†	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	†	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND	†	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	†	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	†	Zoologie.
MANGENOT.....	†	Biologie végétale.
P. AUGER.....	†	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	†	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER	†	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
FAVARD.....		Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
COULOMB	†	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P.C.B).
A. CHRÉTIEN		Chimie (P. C. B.).
P. DRACH		Zoologie.
KASTLER.....		Physique.
CHATELET	†	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	†	Génétique.
WURMSER	†	Biologie physico-chimique.
BAUER.....	†	Chimie-Physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie végétale (P.C.B.).
LUCAS.....		Physique.
MAX MORAND.....		Physique.
ARNULF		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Evolution des êtres organisés.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTIER.....		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	†	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivité.
JANET.....		Mathématiques générales.
PETIT.....	†	Biologie maritime.
QUENEY.....	†	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN.....		Biologie animale (P.C.B.).
EICHHORN.....		Biologie végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC.....		Biologie végétale (P.C.B.).
LAVAL.....		Physique (P.C.B.).
Mlle CAUCHOIS		Chimie-physique.
THELLIER.....		Physique du Globe.
AUDUBERT		Electrochimie.
L'HÉRITIER.....		Génétique.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MES PARENTS

Témoignage de très affectueuse et respectueuse reconnaissance.

A MA FEMME

Témoignage de ma grande affection.

A mes Enfants DOMINIQUE et PHILIPPE

A ma sœur Madame VILLELONGE
Licenciée ès Sciences naturelles.

A mon beau-frère Marc VILLELONGE
Chirurgien-Dentiste.

A MA FAMILLE, A MES AMIS

A mon Maître

Monsieur le Doyen Georges CHAPAS
Directeur de l'Institut de Chimie Industrielle
de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon.

Hommage de respectueuse gratitude.

A tous mes Professeurs

Hommage de reconnaissance.

A Monsieur le Directeur
du Centre National de la Recherche Scientifique

ACTIVITÉ OPTIQUE DU CAMPHRE ET DE LA FENCHONE DANS LES SOLVANTS ANHYDRES ET HUMIDES

Par Jean-Charles PARIAUD

INTRODUCTION

Désireux d'entreprendre une série de recherches sur la cinétique des réactions de camphre et, en particulier, de suivre polarimétriquement l'action des acides et des alcools, j'ai voulu déterminer les constantes physiques de l'échantillon que je possédais. Les valeurs trouvées pour la densité, la température de sublimation, etc... étaient en accord avec celles données précédemment. Cependant, la valeur du pouvoir rotatoire était nettement inférieure à celles données dans la littérature. Frappé par la discordance de la valeur déterminée avec les résultats antérieurs (1), j'ai entrepris de rechercher la cause d'une aussi grande différence. Pour cela, j'ai voulu vérifier si celle-ci était due au corps ou au solvant employé, et j'ai décidé de prendre la valeur du pouvoir rotatoire de mon échantillon dans d'autres solvants ou mélanges de solvants.

L'influence de l'eau est apparue lors de l'étude des alcools aqueux. Il y avait donc lieu de généraliser. J'ai émis l'hypothèse de l'interaction des molécules de camphre et de solvants hydroxylés (L'indication du titre de l'alcool n'est pas toujours précisée dans la littérature).

Dans la formule de détermination du pouvoir rotatoire, figure la densité de la solution ; il était naturel de la déterminer parallèlement. Elle peut donner, en effet, des renseignements sur la constitution des solutions. La formule de Bredt (2), généralement adoptée, montre que le camphre est une cétone saturée. La fenchone et l'épicamphre sont deux isomères du camphre ; il était naturel d'établir une comparaison entre le comportement de ces trois molécules. Les deux dernières ont été peu étudiées au point de vue polarimétrique.

Les deux groupements « méthyl », en position 8 et 9 dans la molécule de camphre, saturent le carbone trois (en position α par rapport à la fonction cétone) dans la fenchone.

L'épicamphre possède la fonction cétone en position β par rapport au groupement méthyl attaché au carbone 1.

L'étude systématique a été faite dans le cas du camphre et de la fenchone et abandonnée pour l'épicamphre à cause de la longueur de sa préparation.

Afin de constater l'influence sur des propriétés optiques de la molécule, des modifications subies par son groupement fonctionnel, l'acétal et l'oxime du camphre ont été préparés et étudiés.

Le présent travail se divise comme suit :

Chapitre premier. — Travaux antérieurs.
Chapitre II. — Description des corps employés.
Chapitre III. — Polarimétrie des solutions. Densimétrie.
Chapitre IV. — Résultats. Camphre.
Chapitre V. — Résultats. Fenchone.
Chapitre VI. — Résultats. Dérivés du camphre.
Chapitre VII. — Etude spectroscopique du camphre.
Chapitre VIII. — Interprétation des résultats.
Conclusion.

CHAPITRE PREMIER

TRAVAUX ANTÉRIEURS

Camphre.

Depuis plus de 75 ans, les auteurs ont montré que le pouvoir rotatoire du camphre était une fonction de plusieurs variables (concentration, température, etc.).

Les solutions dans l'alcool méthylique ont été étudiées par Landolt (3) qui a donné une formule empirique permettant de déterminer la valeur du pouvoir rotatoire, connaissant le pourcentage en poids du dissolvant inactif. Si celui-ci est égal à 0, on trouve une valeur comprise entre 54°64 et 56°25. La valeur est voisine de 55°, qui est celle trouvée dans l'éther pour une concentration quelconque. Landolt (4) a montré le premier que cette valeur était caractéristique du camphre pur ou en solution dans l'éther.

Darmois (5) a montré que la variation n'est pas linéaire, contrairement à ce qu'avait dit Vogel (6) ; il l'admit cependant pour l'étude des dispersions. Peacock (7) arriva aux mêmes conclusions ; Von

Kazay et Umney (9) furent les seuls à apercevoir l'influence de l'eau sans en tirer de conclusion.

Dans le cas des solutions éthyl-alcooliques Ciamician et Silber (10) prétendent que la molécule de corps actif est détruite ; la décomposition photo-chimique est lente : 7 mois environ. Dans aucun cas je ne me suis trouvé dans cette circonstance. Biot (11) admit la formation de « combinaisons passagères ». Landolt (4) donna, comme pour l'alcool méthylique, une formule empirique. Haller (12) a trouvé comme valeur limite maximum 42°52 pour une solution dans un alcool à 95° G. L. Et Malosse (13) a donné trois relations linéaires permettant de déterminer la valeur du pouvoir rotatoire dans un alcool à 90° G. L. C'est Umney (9) qui le premier a montré que le pouvoir rotatoire diminuait à mesure que l'on remplace l'alcool de la solution par de l'eau. Von Kazay (8) traduisit ce fait expérimental par une relation où figure le pourcentage en eau.

Plus récemment, Patterson, Dunn, Buchanan, London (14), Schoorl (15) ont repris cette étude.

Peacock (7) et Perschke (16) traduisirent la valeur du pouvoir rotatoire en fonction de l'indice de réfraction. Bodforss et Wennberg (17), Beckmann et Cohen (18), Wetterfors (19) ont apporté leur contribution à cette étude.

A part Peacock (7) qui a étudié la variation du pouvoir rotatoire dans les solutions isobutyliques, je n'ai trouvé aucun travail sur les solutions butyliques, isobutyliques, ou butyliques secondaires.

Au contraire, les solutions dans le phénol ont été très étudiées. Les auteurs ont cherché à montrer la formation de complexes, Desesquelles (20), puis Paskris et Obermayer (21), avaient affirmé qu'aucune combinaison ne se formait entre le camphre et le phénol. Pressentie par Buffalini (22), qui n'avait pu l'isoler, elle fut découverte par Leger (23) en 1890 et confirmée par Tardy (24) et par Lajoux (25).

Kremann et Odelga (26), Günther et Peiser (27), Wood et Scott (28), Fox et Barker (29), Francis et Hill (30), Lefèvre et Tidermann (31), Kremann, Wischo et Paul (32), Hrynakowski et Jeske (33) travaillèrent sur des propriétés physiques de ces solutions et montrèrent l'existence de complexes avec les phénols. Patterson, Dunn, Buchanan et London (14) étudièrent leurs propriétés optiques.

A. W. Francis (34), en 1941, publia une étude des propriétés physiques des complexes camphre-phénol et camphre-crésols, non décelables par l'analyse chimique qui les détruit.

Darmois (35) montra que le camphre en solution dans l'éther ou dans l'hexane possède un pouvoir rotatoire indépendant de la concentration et de la température. Longchambon (36) fixa à 55° la valeur trouvée dans les solutions éthérées. La valeur trouvée pour les solutions dans l'hexane est également de + 55°, bien que Gernez (37) ait préconisé la valeur 70°5.

Malosse (13) a trouvé des résultats anormaux dans le cas des solutions acétoniques, montrant que le pouvoir rotatoire présentait un minimum de 48°71 pour une solution de 10,3 g. de camphre dans 100 g. Ces observations ne peuvent être tenues pour rigoureuses, la température à laquelle l'auteur opérait varie en effet suivant les essais entre 13°7 C et 25°2 C. Lowry et Cutter (38), Wetterfors (19), Longchambon (36), Lucas (39), Patterson et ses collaborateurs (14) se sont également préoccupés des solutions acétoniques.

En solution dans l'acide sulfurique, le camphre présente un pouvoir rotatoire négatif. Ces solutions ont été étudiées par Patterson et ses collaborateurs (14) qui ont trouvé que plus la solution est riche en eau, plus la valeur absolue diminue. A propos de ces solutions, Lucas (39) a émis l'hypothèse que le corps mis en solution est capable de prendre deux formes moléculaires distinctes, chacune possédant un pouvoir rotatoire et une dispersion déterminés. Il y aurait une forme α dextrogyre et une forme β lévogyre, la forme α étant identique à la forme moléculaire cristalline du camphre. Pour étayer sa théorie, Lucas s'est appuyé sur les résultats obtenus pour les solutions de camphre dans le benzène, le cyclohexane, l'acide formique, les acides sulfurique et phosphorique.

Poursuivant son idée, Lucas (40) a essayé de montrer que le changement de signe de l'activité optique du camphre en solution dans l'acide sulfurique, en particulier, ne pouvait être expliqué par une combinaison chimique pour les raisons suivantes :

a) La solution prend de suite une activité optique constante, ce qui élimine l'hypothèse d'une combinaison avec forme énolique du camphre.

b) Les dérivés sulfonés ne se forment qu'à 95°-100°, ils sont dextrogyres si le camphre l'est lui-même.

c) On peut régénérer de suite le camphre si l'on étend la solution avec de l'eau.

d) Il est possible d'avoir des pouvoirs rotatoires intermédiaires en faisant des mélanges de solvants.

Baker (41) étudiant le partage du *d*-camphre entre la ligroïne et l'acide sulfurique à différentes concentrations, indique la formation d'un cation oxonium insoluble dans la ligroïne. L'auteur signale que les arguments de Lucas ne sont pas valables, dans le cas de la formation d'un sel oxonium.

Dans le cas de l'acide phosphorique, l'auteur a pu isoler un phosphate cristallisé.

Fenchone

Les travaux effectués à propos de la fenchone sont très peu nombreux. Dans le cas des solutions éthyl-alcooliques, Ciamician et Silber (10), ainsi que Scagliarini et Saladini (42) ont montré, comme

dans le cas du camphre, une action plus lente encore du solvant sur la molécule. Tardy (24) a montré l'existence d'une combinaison fenchone-phénol, qui se dissocie par dilution.

Il existerait des produits d'addition bien définis, d'après Reddelien (43), entre la fenchone et un acide nitrique de densité 1,4 environ.

L'oxime et l'acétal du camphre ont été très peu étudiés au point de vue optique. Seul Longchambon (44) a déterminé le pouvoir rotatoire de l'oxime dans l'alcool éthylique, afin de déceler les propriétés cristallines de ce composé.

CHAPITRE II

DESCRIPTION DES CORPS EMPLOYÉS

A. — Corps actifs.

1. Le camphre. — Les échantillons de camphre du Japon utilisés sont dextrogyres et possèdent un pouvoir rotatoire constant quel que soit l'échantillon, pourvu qu'on emploie les mêmes concentrations à la même température pour un solvant donné.

Le camphre a été sublimé dans le vide. Par refroidissement lent de 50° C à la température ambiante : 15° C, il donne des cristaux plus gros qu'une lentille. Le pouvoir rotatoire de ces cristaux est pris (après les avoir conservés un mois dans un dessiccateur à anhydride phosphorique), en solution dans l'éthanol anhydre.

Alcool : 17,775 g. ; camphre : 2,500 g. ; v. : 25,0 cm³ ; $\rho = +\ 46°67$.

L'échantillon de camphre non sublimé a donné :

Alcool : 17,796 g. ; camphre : 2,500 g. ; v. : 25,0 cm³ ; $\rho = +\ 46°67$.

Le camphre de la provenance indiquée pouvait donc être utilisé sans sublimation préalable. Tous les échantillons ont été conservés un minimum de trois semaines en appareil desséchant.

2. La fenchone. — Il s'agit d'un produit industriel synthétique préparé à partir du limonène. A l'état brut, il contient à la fois des cycles bornyliques et fenchyliques. En particulier comme la « *d*-fénolone » brute provenant de l'essence de fenouil, il retient une quantité notable de camphre.

Après quatre distillations successives et fractionnées, on recueille 312 cm³ d'un liquide passant à 192°0 C sous 750 mm. de Hg, étant parti de 1 000 cm³ de fenchone initiale.

Behal et Valeur (45)	Liquide recueilli
Pt. ébull. = 192°-193° C	192°0 C sous 750 mm.
Pt. fusion = 5° — 6° C	6°0
$d_{15}^{15} = 0{,}946$	0,946
$\rho_D^{15} = +72°$	+65°75

Pour un deuxième échantillon, on opère aussi une quadruple distillation fractionnée. On recueille 6o5 cm³ sur 2 000 cm³.

Pt. ébull. = 190°0 C sous 742 mm. Pt. fusion 6°0 C

$d_{15}^{15} = 0{,}949$ $\rho_D^{18} + 39°50$

Les deux échantillons recueillis après purification possèdent des pouvoirs rotatoires très différents des valeurs données pour la fenchone naturelle par Behal et Valeur. Cependant, remarquons que Lucas et Biquard (46) ont trouvé pour des longueurs d'ondes analogues des valeurs inférieures ($\rho_J^{17,5} = -66°33$). L'établissement du diagramme de Darmois nous a permis d'établir que les dispersions rotatoires des échantillons pour les raies jaune, verte et indigo du mercure étaient analogues à celles trouvées par les auteurs précédents ; ce qui prouve que le point de rencontre des différentes droites joignant les valeurs des pouvoirs rotatoires obtenus était commun et se trouvait sur l'axe des abscisses.

Lucas et Biquard	Résultats obtenus
$\rho_J^{17,5} = -66{,}33$	$\rho_J^{23} = +53{,}75$
$\rho_V^{17,5} = -77{,}22$	$\rho_V^{23} = +60{,}36$
$\rho_I^{17,5} = -154{,}08$	$\rho_I^{23} = +122{,}5$

L'échantillon rectifié pouvait donc être considéré comme une espèce chimiquement pure.

B. — Rectification des solvants.

Les mesures entreprises m'ont obligé à travailler avec des solvants purs, rigoureusement anhydres. Les solvants rectifiés sont :

Alcools méthylique	Phénol
» éthylique	Acétone
» butylique	Oxyde d'éthyle
» isobutylique	Dioxane
» allylique	
» benzylique	

Alcool méthylique :

Timmermanns : $d_4^{15} = 0{,}796$; $E = 64°65$

produit obtenu : $d_4^{15} = 0{,}79609$; $E = 64°7$

Alcool éthylique :

$d_4^{15} = 0{,}793$
$E = 78°35$

Je n'ai jamais fait plus de dix essais consécutifs sans déshydrater à nouveau l'alcool employé, ayant constaté en cours de mesures que le contact de l'atmosphère contenant des traces d'humidité suffisait à l'hydrater d'une manière sensible (de 100 o/o à 99,8 o/o).

Alcool butylique :

$d_4^{15} = 0{,}81337$; $E = 118°0$

$d_4^{15} = 0{,}8133$; $E = 117°9$

Alcool isobutylique :

$d_4^{15} = 0{,}80576$; $E = 108°10$

$d_4^{15} = 0{,}8064$; $E = 107°2$ sous 750 mm.

Alcool allylique :

$d_4^{15} = 0{,}85511$; $E = 97°$

$d_4^{15} = 0{,}855$; $E = 96°9$

Alcool benzylique :

Beilstein : $E = 204{,}7$ sous 760 mm.

$E = 204{,}1$ sous 746 mm.

Phénol : Timmermanns :

$d_4^{15} = 1{,}04604$; $E = 182°20$

$d_4^{15} = 1{,}046$; $E = 181°9$

Acétone :

$d_4^{15} = 0{,}79597$; $E = 56°20$

$d_4^{20} = 0{,}796$; $E = 56°4$

Oxyde d'éthyle :

$d_4^{15} = 0{,}71925$; $E = 34°60$

$d_4^{15} = 0{,}720$; $E = 34°75$

Dioxane :

$d_4^{15} = 1{,}03916$
$d_4^{20} = 1{,}03361$
$E = 101°43$
$F = 11°80$

$d_{19}^{19} = 1{,}035$
$E = 101°45$
$F = 10°5$

C. — Préparation de l'oxime et de l'acétal du camphre.

Des différents procédés préconisés par Naegeli (47), Auwers (48), Crismer (49), Behal (50), Angeli et Rimini (51), Semon et Damerell (52), Vandoni et Desseigne (53), Walter (54), Benett et Donovan (55), Bryand et Smith (56), Vavon et Anziani (57), et Sabetay (58), j'ai choisi la méthode suivante :

76 g., soit 1/2 molécule de camphre, sont dissous dans 1 000 g. d'alcool à 95° G. L. On ajoute à cette solution 70 g.. soit 1 molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine, puis 120 g., d'une solution concentrée de soude. La solution se trouble. On ajoute à nouveau 400 g. d'alcool. On chauffe 2 heures sous reflux et on laisse 24 heures à température ambiante. Sur un essai, on vérifie que l'oximation est complète en ajoutant de l'eau. L'essai ne se trouble pas. A l'aide d'un papier indicateur de *p*H, on neutralise exactement par l'acide chlorhydrique dilué. L'oxime précipite en aiguilles blanc jaunâtre. Après double recristallisation, dans l'éther, on obtient de fines aiguilles blanches d'odeur camphrée. Le rendement de l'opération est voisin de 70 o/o, Le point de fusion du produit est 115°.

Acétal du camphre. — Arbusow (59) prépare l'acétal par action de l'orthoformiate d'éthyle sur le camphre en solution alcoolique contenant des traces d'acide sulfurique.

J'ai employé pour la préparation de l'acétal la méthode de Mme Bredt-Salvesberg et Rumscheidt (60) :

60 g. de camphre ont été dissous dans 66 g. d'orthoformiate d'éthyle, ajoutés à 92 g. d'alcool absolu. Après dissolution complète, on ajoute 0,2 g. d'acide sulfurique concentré. Exposée à la lumière solaire, la solution passe du rose au violet foncé en 7 jours. On neutralise au bicarbonate de soude en léger excès. La solution devient jaune clair. Un fractionnement sous vide permet d'obtenir une fraction 112° sous 25 mm., laquelle est énergiquement refroidie, pour vérifier qu'il ne se produit aucune cristallisation.

$$d_4^{17} = 0{,}9534 \qquad n_D^{14} = 1{,}4636$$

Les auteurs ont donné comme constante du corps obtenu

$$d_4^{12{,}5} = 0{,}9530 \qquad n_D^{11{,}4} = 1{,}4638$$

L'acétal obtenu pouvait contenir du camphre comme principale impureté. J'ai préparé une solution de camphre dans l'acétal :

Acétal = 2,299 g. Camphre = 0,026 g.

soit environ 1 o/o. L'indice de réfraction de cette solution :

$$n_D^{17} = 1{,}4613$$

a montré que l'acétal obtenu contenait moins de 1 o/o de camphre. Le pouvoir rotatoire de l'acétal est $\rho_D^{15} = +23^o$.

Le rendement de l'opération est 52 o/o, alors que les auteurs ont signalé 30 o/o comme rendement maximum. Dans une deuxième opération, alors que les corps en présence n'étaient restés que 6×24 heures dans les mêmes conditions, le rendement est tombé à 29 o/o.

CHAPITRE III

POLARIMÉTRIE DES SOLUTIONS DENSIMÉTRIE

Les solutions étaient préparées dans des flacons picnométriques à col étroit de 25 cm³. Ceux-ci étaient lavés à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis étuvés et tenus à l'abri de la vapeur d'eau atmosphérique. Dans le cas où j'avais affaire à deux solides, camphre-phénol, le solvant était chauffé à 50° puis versé sur le camphre. La solution était refroidie dans un bac à température constante, puis l'équilibre de température atteint, on ajustait au trait.

Les mesures polarimétriques sont faites au polarimètre Laurent éclairé par une lampe à vapeur de sodium. Cette lampe est enfermée dans un cylindre en laiton à fenêtre variable. Les mesures sont faites dans une pièce noire. L'erreur absolue commise sur la rotation est de 2′ pour les solutions peu visqueuses, et de 6 à 10′ pour les solutions allylique, benzylique et surtout dans le phénol. Une forte agitation permet une meilleure lecture momentanée, ce qui donne à penser que ces solutions sont peut-être biréfringentes. Les pointés sont faits 5 fois au minimum, 10 fois dans les cas les plus compliqués.

La température est définie comme celle de la chambre noire. Les fioles jaugées y séjournaient une demi-journée au moins. Pour les températures supérieures, le tube et la solution étaient amenés à une température voisine et la température lue au thermomètre avant et après la mesure. La variation de température produit toujours un effet inférieur, entre ces deux pointés, aux erreurs d'expérience.

La densimétrie a été faite à partir des fioles jaugées ; l'erreur sur les pesées est négligeable par rapport à l'erreur sur les volumes. L'erreur relative maximum est de l'ordre de 2/1000e.

Notations. — On désignera :

m_1, masse en grammes du solvant pour obtenir V cm³ désirés.

m_2, masse en grammes du corps actif dans la solution.

m_{aq}, masse en grammes de l'eau ajoutée.

α_D, rotation moyenne sur cinq à huit lectures polarimétriques.

ρ_D^t, pouvoir rotatoire calculé pour la raie D du sodium, à une température t.

d_{20}^t, densité de la solution à t degrés prise dans des fioles jaugées à 20° C.

$$x = \text{rapport } \frac{\text{moles solvant}}{\text{moles corps actif}}.$$

$$x_{aq} = \text{rapport } \frac{\text{moles eau}}{\text{moles corps actif}}.$$

$$X = \text{rapport } \frac{\text{moles solvant} + \text{moles eau}}{\text{moles corps actif}}.$$

CHAPITRE IV

RÉSULTATS

Camphre.

Système ternaire méthanol-eau-camphre.

L'étude du système binaire camphre-méthanol n'a pas été reprise. La figure 1 porte la variation de ρ en fonction de x.

Pouvoir rotatoire. — Deux séries d'essais préparées à des températures différentes donnent des résultats analogues. La figure 1 montre que le pouvoir rotatoire (p. r.) est indépendant de la concentration en eau tant que x_{aq} est inférieur à 3. Le remplacement des molécules CH_3OH par H_2O n'est appréciable qu'à partir de 4 d'entre elles pour une de camphre. Lorsque x_{aq} croît, le pouvoir rotatoire diminue. Une élévation de température de 2° abaisse le pouvoir rotatoire de 0°33. La limite de solubilité de 10 g. de camphre dans une solution de 54,360 g. de méthanol + 24 g. d'eau (100 cm³) est atteinte à 17°.

La densité décroît jusqu'à $x_{aq} = 2$ (fig. 1). Puis croît au delà. Il y a donc apparition d'un point anguleux, qui indique la formation d'un complexe dans le système ternaire.

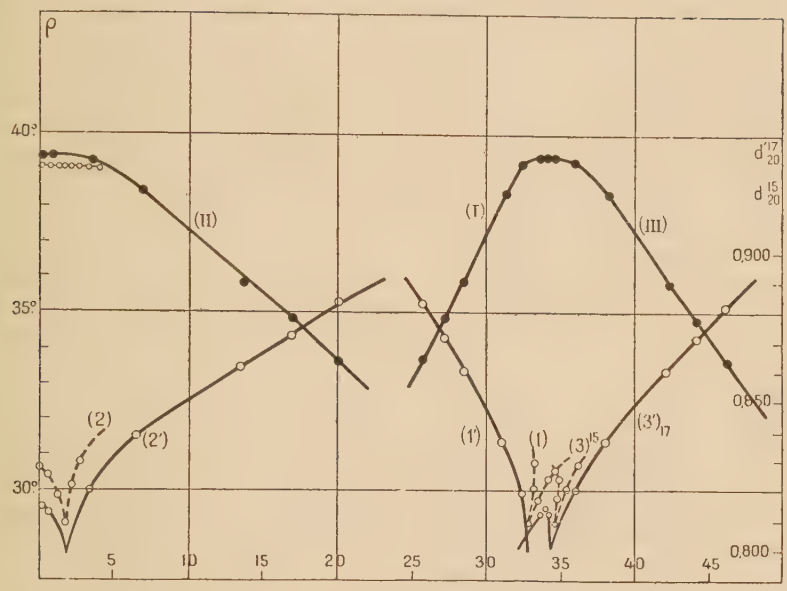


Fig. 1. — Camphre + Méthanol + Eau.

Courbes I, II, III : $\rho^{D}_{17} = \rho(x)$, $\rho = \rho(x_{aq})$, $\rho = \rho(X)$.
— 1, 2, 3 : $d_{15} = d(x)$, $d_{15} = d(x_{aq})$, $d_{15} = d(X)$.
— 1', 2', 3' : $d_{17} = d(x)$, $d_{17} = d(x_{aq})$, $d_{17} = d(X)$.

Système binaire camphre-alcool éthylique. Système ternaire camphre-alcool éthylique-eau.

A. Système binaire. — Les concentrations sont toutes supérieures à 0,10, afin d'éviter les erreurs supérieures à 20′ pour le pouvoir rotatoire.

La courbe ρ (fig. 2) montre que le pouvoir rotatoire décroît rapidement avec la concentration en camphre. Pour $x = 0$, soit camphre pur, l'extrapolation mène à la valeur + 55°. Pour 40 moles de solvant et 1 de camphre, le pouvoir rotatoire a déjà atteint la valeur 42°.

La courbe d (fig. 2) représentant la variation de d^{20}_{20} en fonction de x présente un point anguleux d'abscisse 3 environ. Celui-ci laisse prévoir la formation d'un complexe que Biot avait déjà pressenti.

B. Système ternaire. — L'étude de ces systèmes a été faite dans des conditions différentes de concentration et de température.

c désigne la concentration du camphre en grammes par centimètre cube de solution.

$c = 0{,}04$. — Ces essais étaient effectués afin de déterminer une limite inférieure du p. r. du camphre en solution aqueuse en introduisant une quantité importante de solvant pour une faible quantité de camphre. Les valeurs données pour le p. r. ne sont qu'approchées, malgré l'erreur sur la rotation inférieure à 2′. Dans le cas extrême 1 mole de camphre se trouve en présence de 25 moles d'eau ; la variation n'est alors que de 3°33.

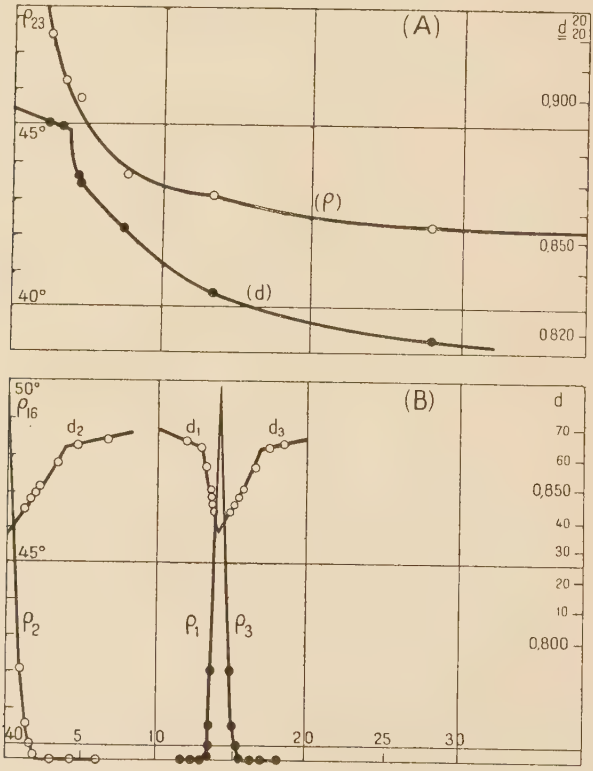


Fig. 2 (A). — Camphre + Ethanol

Courbe ρ : $\rho_{23}^{D} = \rho(x)$.

— d : $d_{15}^{20} = d(x)$.

Fig. 2 (B). — Camphre + Ethanol + Eau.
$c = 0{,}16$.

d_1, d_2, d_3 : $d = d(x, x_{aq}, X)$.

ρ_1, ρ_2, ρ_3 : $\rho_{16} = \rho(x, x_{aq}, X)$.

La densité des solutions croît lentement avec la concentration en eau. Lorsque x_{aq} est supérieur à 4, les points sont alignés sur une droite dont le coefficient angulaire est 0,25 gr./cm³/mole. Pour $x_{aq} = 0$, on obtient un point nettement en dessous de cette droite, mais on ne peut en tirer aucune conclusion, la valeur des erreurs d'expérience étant de l'ordre de l'écart trouvé.

c = 0,10. — L'influence des molécules d'eau est beaucoup plus considérable. On trouve en effet que le p. r. décroît de 8°75 lorsque x_{aq} varie de 0 à 22 (fig. 3, courbes I, II et III). La variation a une allure logarithmique; le p. r. semble tendre vers 35° lorsque x_{aq} prend des valeurs supérieures à 25.

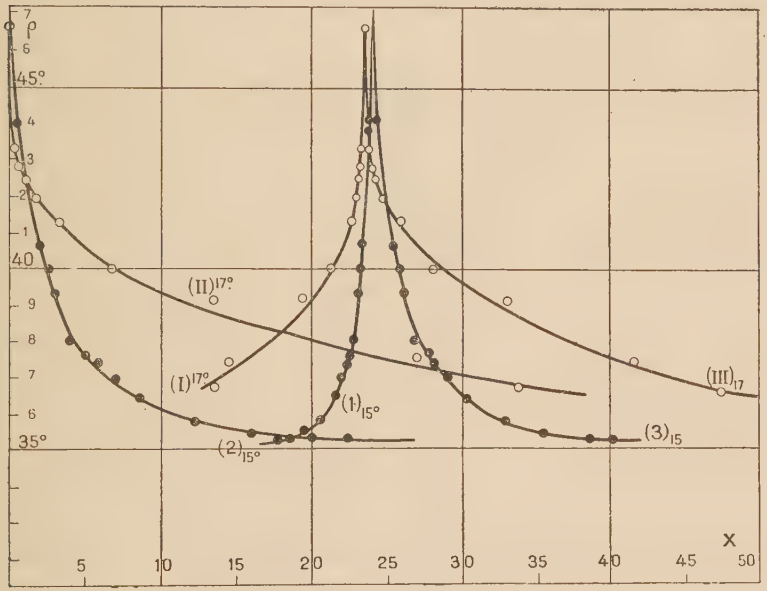


Fig. 3. — Camphre + Ethanol + Eau.

Courbes I, II, III : $\rho_{17} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).
— 1, 2, 3 : $\rho_{15} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).

La variation de la densité est représentée sur la figure 4, courbes 1, 2 et 3. Les valeurs de la densité semblent se déplacer sur des arcs de courbe limités par les valeurs (0-3,5), (3,5-7), (7-22), de x_{aq}.

Les mêmes anomalies sont relevées sur les courbes en fonction de x et X. Sur la courbe 2, le point d'abscisse 3,5 a déjà été trouvé précédemment pour le système binaire.

Les résultats trouvés pour ces concentrations ont été confirmés à des températures différentes. On trouve les résultats correspondants sur la figure 3, courbes 1, 2, 3 et figure 4, courbes 4, 5, 6 et courbes 7, 8, 9. On a trouvé ainsi un 3e point anguleux pour x_{aq} voisin de 27. Les abscisses des points anguleux trouvés sur les courbes des densités, sont identiques, aux erreurs d'expérience faites.

Il est remarquable que la valeur trouvée (pour $c = 0{,}10$) pour le p. r. atteigne + 46°65. Aucun auteur n'a obtenu une valeur aussi élevée. Ayant constaté que la présence d'eau abaissait considérablement la

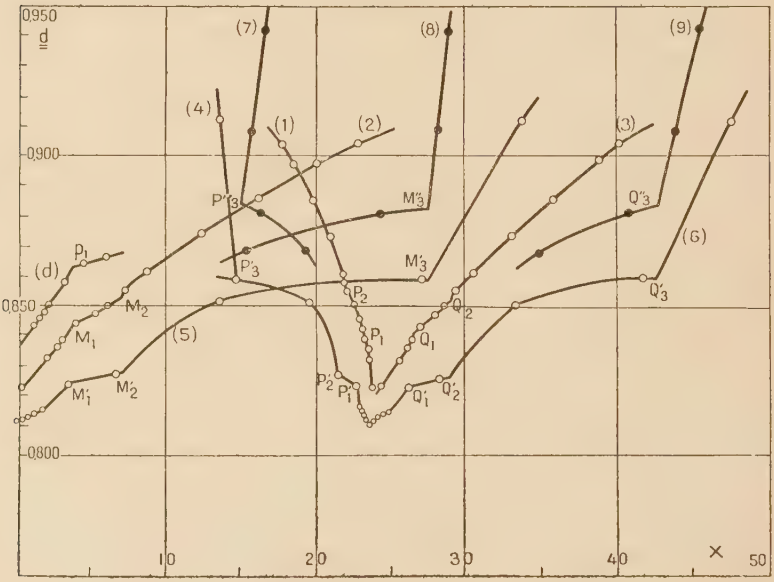


Fig. 4. — Camphre + Ethanol + Eau.

Courbes 1, 2, 3 : $d_{15} = d(x)(x_{aq})$ (X).
— 4, 5, 6 : $d_{20} = d(x)(x_{aq})$ (X).
— 7, 8, 9 : $d_{17} = d(x)(x_{aq})$ (X).

valeur du p. r. et, puisque l'alcool absolu s'hydrate très rapidement, j'ai déterminé à nouveau celui de l'échantillon de camphre, après avoir laissé ouvert le flacon de solvant environ 1/2 heure. L'essai, préparé avec cet alcool, ne présentait plus qu'un p. r. + 44°33. Si l'on place un point d'ordonnée 44,33 sur la courbe 2, figure 3, on trouve que le titre de l'alcool correspondant est 99°83 G. L.

$c = 0{,}16$. — Une nouvelle série de mesures a été faite à cette concentration. Les densités sont prises à 16° C ainsi que le p. r. Sur la figure 4, courbe d, on remarque que les différents points sont situés

sur deux segments de droite se rencontrant en un point d'abscisse 3,8. On retrouve donc encore cette anomalie pour une abscisse voisine de 3,5.

Il existerait donc, entre le camphre, l'alcool éthylique et l'eau, des complexes que les méthodes employées ne me permettent pas de déterminer.

Lorsque dans une solution de camphre, on remplace l'alcool éthylique par de l'eau, le p. r. s'en trouve diminué. On arrive, en général, à une valeur limite.

Il n'existe pas de relation simple entre la température et le p. r. du camphre en solution éthylique. Un accroissement de la température provoque, tantôt une augmentation, tantôt une diminution de la valeur trouvée suivant le degré d'humidité du solvant.

Les résultats de ces travaux ont été publiés dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* (61 et 62).

Dosage polarimétrique de l'eau dans l'éthanol. — Ce dosage convient bien pour les faibles teneurs en eau de l'alcool. On se sert de la variation du p. r. du camphre en fonction de la masse en grammes d'eau contenue dans une solution éthylique du camphre.

On a intérêt à porter en abscisse le poids d'eau ajoutée aux solutions afin d'obtenir une courbe étalon. Celle-ci doit être tracée à température donnée.

La courbe-étalon a été établie à 17° C. La concentration choisie est 0,10 (2,5 g. camphre et 25 cm^3 de solution). En effet, l'erreur est trop forte si on choisit $c = 0{,}04$. En prenant $c = 0{,}16$, la variation n'est pas suffisante.

Pour reprendre l'exemple ci-dessus :

$$\text{à } 17^\circ \text{ C.} \qquad \rho_D = 44°33.$$

En prenant l'abscisse de ce point, on obtient : $m = 0{,}04$ g. d'eau. On avait ajouté 17,801 g. d'alcool dont le titre était à déterminer. L'alcool à doser contient donc :

$$\frac{0{,}04 \times 100}{17{,}801} = 0{,}224 \text{ o/o d'eau.}$$

Les tables permettent de trouver que le titre de l'alcool est 99°80 G. L. On voit qu'on obtient ainsi un dosage très précis puisque, pour une variation de 2°33, le titre de l'alcool diminue de 0,20. L'erreur commise sur la lecture étant de 2 minutes, celle sur le p. r. n'excède pas 15 minutes (63).

Système ternaire camphre-alcool butylique nor.-eau.

L'alcool butylique normal n'a encore jamais été employé, comme solvant du camphre, pour l'étude de son pouvoir rotatoire (G. Chapas et J. C. Pariaud (62)).

Les mesures ont été faites à 20°. On a trouvé qu'à cette température la saturation en camphre des solutions était atteinte pour 0,618 g./cm³ butanol et 0,140 g./cm³ H_2O. Pour une solution contenant 10 g. de camphre, 16 g. d'eau, pour 100 cm³, il faut élever la température jusqu'à 51° C. pour que la solution devienne homogène.

On remarque, d'autre part, que la limite de solubilité de l'eau dans l'alcool butylique est nettement améliorée grâce au camphre. Le pourcentage d'eau normalement soluble est 8 o/o ; on a atteint 22,5 o/o à la limite de solubilité à 20°. La figure 5 donne les courbes des densités et des pouvoirs rotatoires en fonction du nombre de moles de chaque constituant par rapport à 1 mole de camphre. On ne relève aucun point anguleux.

Le p. r. du camphre dans ces solutions décroît très rapidement, pour atteindre une valeur constante + 41° environ par addition d'eau.

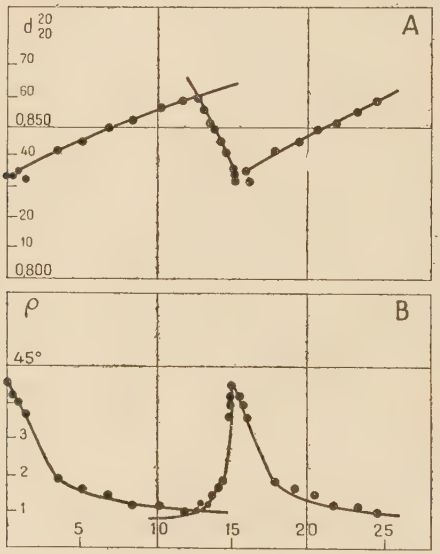


Fig. 5. — Camphre + Alcool butylique + Eau.

A : $d_{20}^{20} = d(x)(x_{aq})$ (X).

B : $\rho_D^{20} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).

Système binaire camphre-alcool allylique.
Système ternaire camphre-alcool allylique-eau.

Système binaire. — C'est la double liaison contenue dans le squelette de cet alcool qui nous a décidé à le prendre comme solvant. La courbe B, figure 6, montre que, par extrapolation, le p. r. limite

d'une solution où $m_1 = 0$ serait égal à $+ 55°$. On retrouve ainsi la même valeur-limite que dans les solutions éthyliques. Pour des abscisses égales, le p. r. du camphre en solution allylique est inférieur à celui déterminé dans les solutions éthyliques.

La densité des solutions, déterminée à 20°, décroît rapidement entre 0 et 10 moles d'alcool allylique pour une de camphre, puis tend vers une limite, qui est celle de l'alcool allylique à 20°, soit 0,855.

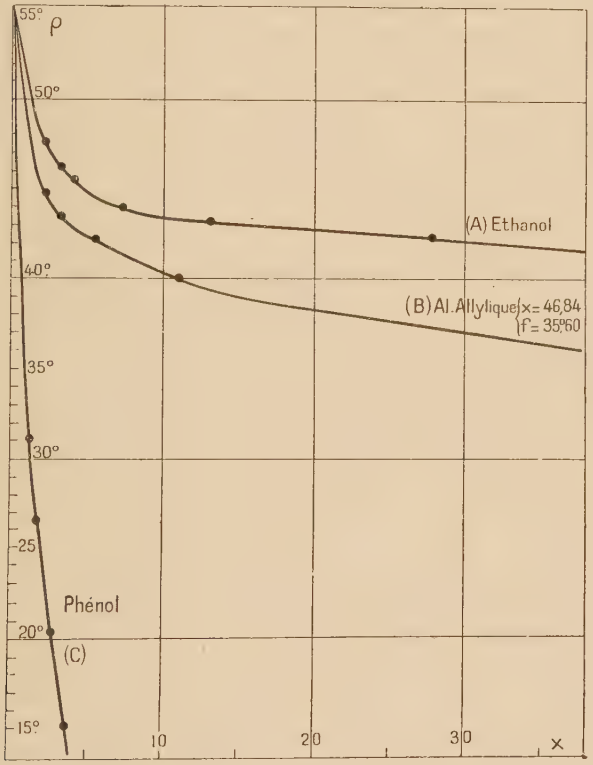


Fig. 6.

$\rho = \rho(x)$.
(A) : Camphre + Alcool éthylique.
(B) : Camphre + Alcool allylique.
(C) : Camphre + Phénol.

L'influence de la température a été déterminée entre 15°5 et 50° C. pour une solution contenant 1 mole camphre pour 3,20 moles solvant. L'influence est faible (fig. 7, courbe B). En dessus de 50°, la tension de vapeur de la solution est trop forte.

Système ternaire. — Les mesures ont été faites à 22°5 et à 30° C. (fig. 7, courbes I à III et courbes IV à VI). Les p. r. des solutions sont décroissants en fonction des moles d'eau ajoutées ; l'influence de celles-ci diminue avec leur plus grand nombre. A 22°5 comme à 30°, on atteint une limite du p. r., différente dans chaque cas vers 8 moles eau. L'influence de l'eau est plus sensible à 30° qu'à 22°5 jusqu'à

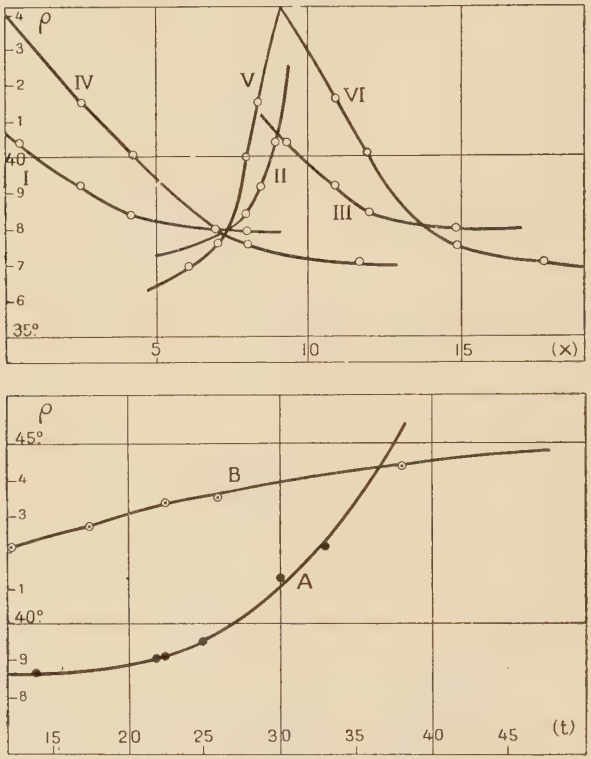


Fig. 7*a*. — Camphre + Alcool allylique + Eau.

Courbes I, II, III : $\rho_D^{22,5} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).

— IV, V, VI : $\rho_D^{30} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).

Fig. 7*b*. — Camphre + Alcool allylique + Eau.

Courbe A : $\rho = \rho(t)$.

— B : $\rho = \rho(t)$ alcool anhydre.

7 moles eau ; au-dessus, l'influence dans le même sens est beaucoup moins appréciable. Lorsque x_{aq} est inférieur à 7, le p. r. est plus grand à 30° qu'à 22°5. C'est l'inverse en dessus de 7 moles d'eau.

Les valeurs des densités croissent rapidement avec le nombre des moles eau. Dans le cas de 6 moles d'alcool pour une de camphre, l'apport de 11,67 moles d'eau fait passer la densité de 0,890 à 0,935.

L'influence de l'eau est particulièrement remarquable si l'on compare l'action de la température sur un système binaire ou un système ternaire. Pour une solution :

$$x = 8,32 \qquad x_{aq} = 2,51 \qquad X = 10,83$$

la figure 7, courbe A, montre que la valeur du p. r. à mesure que la température s'élève se rapproche de 55°. L'influence des mélanges alcool allylique-eau comme solvant semble donc détruite par l'action de la température.

Système ternaire camphre-alcool benzylique-eau.

C'est la réactivité apportée à la molécule par le noyau benzénique qui m'a engagé à prendre l'alcool benzylique comme solvant. A 18° C. le p. r. d'une solution de concentration $c = 0,10$ est égal à 30°66. La lecture polarimétrique est difficile. Une forte agitation l'améliore. Les erreurs sur le p. r. lu sont encore de l'ordre de 0°16.

L'eau est sans influence sur le p. r. du camphre en solution dans l'alcool benzylique. On a pu ajouter jusqu'à 2,36 moles eau pour 1 de corps actif. Dans ces limites, la densité est elle-même pratiquement constante.

Système binaire camphre-phénol.
Système ternaire camphre-phénol-eau.

Il m'a paru opportun d'employer le phénol comme solvant après avoir utilisé les alcools.

Système binaire. — Les solutions préparées ont été choisies de façon à ce que leur point de cristallisation soit inférieur à la température ordinaire. Francis (34) a montré qu'entre 20 et 65 moles de camphre pour 100 moles, les mélanges possédaient un point de fusion inférieur à 18°. Dans ces limites, j'ai pu trouver que le p. r. du camphre pris à 17° varie considérablement en fonction de x. Comme terme de comparaison, on peut prendre l'exemple de l'alcool éthylique : entre 1 et 4 moles de solvant pour 1 de corps actif, le p. r. décroît de 40° dans le cas du phénol et d'environ 10° dans le cas de l'alcool. La courbe A, figure 8, montre que l'influence du phénol est plus forte lors de l'introduction des premières moles du solvant.

L'extrapolation pour $m_1 = 0$ montre que l'on atteint encore + 55° pour le camphre pur.

La mesure des densités à 17° et à 19°, ainsi que les mesures de Francis à 25°, montrent que la courbe des densités en fonction de x

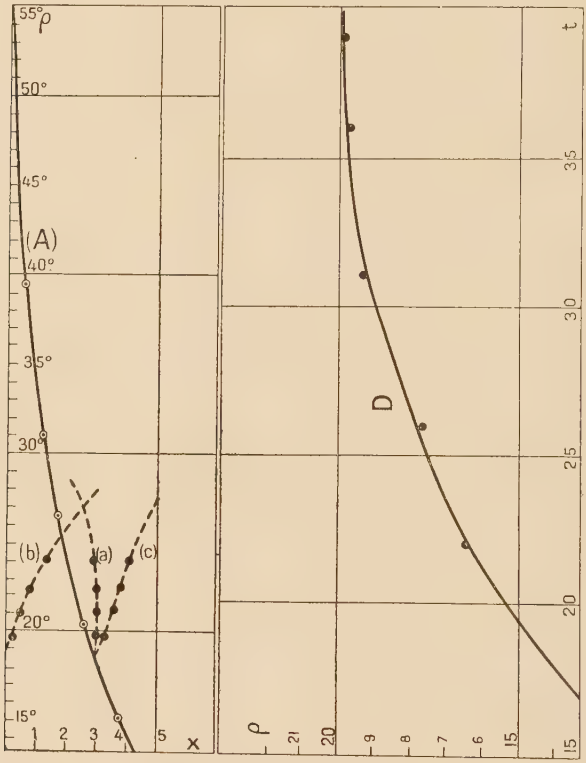


Fig. 8. — Camphre + Phénol.

Courbe A . $\rho_D^{17} = \rho(x)$.

Courbe D : $x = 4{,}688$ $\rho = \rho(t)$.

Camphre + Phénol + Eau.

Courbes a, b, c : $\rho_D^{17} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).

présente un angle anguleux lorsque x est voisin de 2. On peut donc admettre avec Francis la formation de la combinaison.

$$C_{10}H_{16}O,\ 2C_6H_5OH$$

Les courbes (1), (2) et (3), figure 9, forment un faisceau concourant qui montre que l'équilibre dans la solution est tout différent à des températures même voisines.

L'influence de la température a été étudiée sur une solution pour laquelle $x = 4{,}69$. Cette assez forte concentration a permis de diminuer l'erreur due à la lecture difficile. La courbe D, figure 8, montre l'influence de la température sur le p. r. Celui-ci atteint une limite dès 40° C. (20°). Au contraire, en-dessous de 20° C. la température semble jouer un rôle prépondérant.

Afin de vérifier, puisque les mesures polarimétriques étaient difficiles, qu'il n'existait pas de phénomène de mutarotation, des lectures ont été faites de 15 minutes en 15 minutes pendant 1 heure, puis de 30 minutes en 30 minutes pendant 4 heures. La rotation lue à chaque pointé a été trouvée constamment égale, aux erreurs d'expérience près.

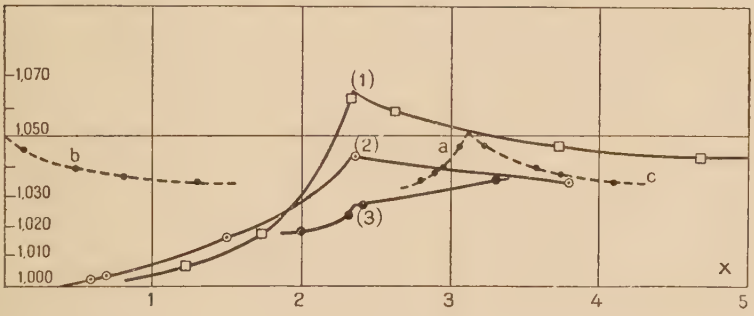


Fig. 9. — Camphre + Phénol.

Courbe 1 : $d_{18}^{17} = d(x)$.
— 2 : $d_{18}^{19} = d(x)$.
— 3 : $d^{25} = d(x)$. A. W. Francis

Camphre + Phénol + Eau.

Courbes a, b, c : $d_{18}^{17} = d(x)(x_{aq})$ (X).

Système ternaire. — On ne peut préparer que des solutions contenant un nombre de moles d'eau restreint. Les courbes a, b, c, figure 8, montrent que le p. r. de la solution augmente avec le nombre de molécules d'eau.

Les courbes a, b, c, de la figure 9 donnent la variation de la densité des mélanges ternaires en fonction de x, x_{aq} et X. La présence d'eau fait décroître la densité. La courbe représentative ne présente pas de point anguleux. L'influence de l'eau semble de moins en moins impor-

tante. On ne peut dépasser l'abscisse $x_{aq} = 1{,}5$. La solubilité max. de l'eau dans ce mélange étant atteinte à 17°.

Il résulte des essais faits avec le système binaire que les résultats trouvés sont en accord avec ceux de Francis et qu'on peut conclure à la formation d'un complexe : 1 mole camphre 2 moles phénol. L'introduction de moles d'eau dans la solution ne semble pas amener la formation d'autres complexes (Pariaud et Chapas (64)).

Système ternaire camphre-acétone eau.

Le système binaire camphre-acétone a été étudié par Malosse (13). Le p. r. présente un minimum lorsque $x = 10$.

Je n'ai étudié que les solutions ternaires. Le pointé polarimétrique

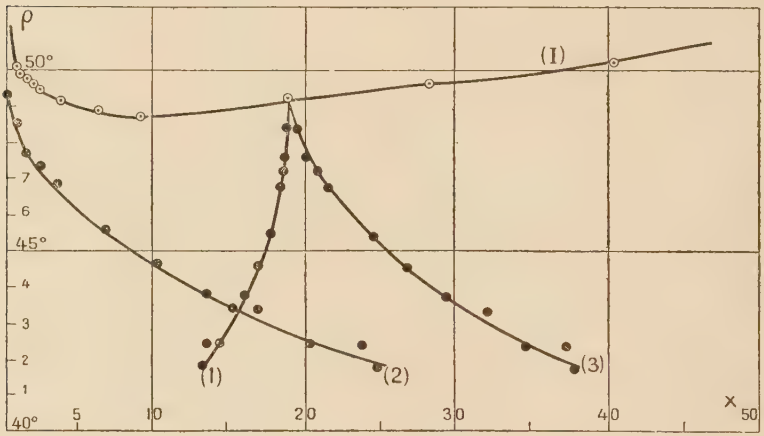


Fig. 10. — Camphre + Acétone + Eau.

Courbes 1, 2, 3 : $\rho_D^{17} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).

Courbe I : $\rho_D = \rho(x)$ d'après les données de Malosse.

est très facile. Au cours des essais, j'ai constaté que la limite de solubilité de l'eau dans une solution de 10 g. de camphre dans 50,408 g. d'acétone était atteinte pour 29,20 g. Le volume total est alors de 100 cm³.

Le premier essai, préparé dans l'acétone anhydre compte 18,74 moles de solvant pour 1 de camphre. Le p. r. de cette solution est en accord avec celui déterminé à l'aide de la courbe tracée grâce aux points donnés par Malosse (fig. 10, courbe I).

Sur les courbes 1, 2 et 3, figure 10, on remarque que l'eau a pour

effet de diminuer considérablement la valeur du p. r. des solutions acétoniques. Le remplacement des premières moles d'acétone par des moles H_2O produit un effet beaucoup plus considérable que lorsque les solutions contiennent déjà une certaine quantité d'eau.

La densité croît en fonction du nombre de moles d'eau, puis se stabilise sensiblement lorsque l'on atteint la limite de solubilité de l'eau dans le mélange, soit 29,2 g. d'eau pour 10 g. de camphre dissous dans 50,408 g. d'acétone (G. Chapas et J. C. Pariaud) (62).

Système ternaire camphre-éther-eau.

Darmois a montré que le p. r. du système binaire ne variait pas, quelles que soient la concentration et la température.

Pour le système ternaire, les pointés sont faciles, mais il faut

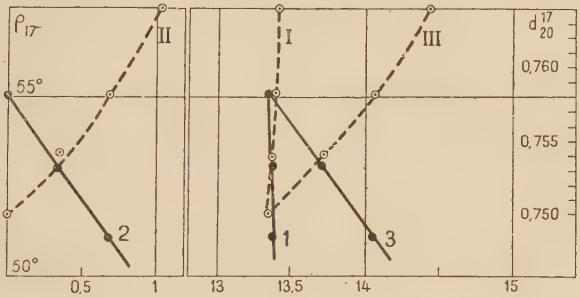


Fig. 11. — Camphre + Ether + Eau.

Courbes 1, 2, 3 : $\rho_D^{17} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).

— I, II, III : $d_{18}^{17} = d(x)(x_{aq})$ (X).

prendre de grandes précautions à cause de la volatilité de l'éther. La limite de solubilité est atteinte pour 100 cm³ de solution, contenant :

10,000 g. de camphre 65,268 g. d'éther 1,20 g. d'eau

La figure 11, courbes 1, 2 et 3, montre que le p. r. de la solution varie linéairement dans l'intervalle étudié. Il semble donc que l'action de l'eau sur l'activité optique du camphre doive se trouver ainsi bien établie puisque le p. r. du camphre en solution dans l'éther est constant.

Les courbes I, II et III, fig. 11, montrent que la variation de la densité n'est pas linéaire mais d'autant plus rapide que x est plus grand.

— L'échantillon de dioxane à ma disposition était extrêmement

faible. Je n'ai fait qu'une seule détermination, qui a montré que le p. r. trouvé n'était pas, comme dans l'éther ou l'hexane, celui du camphre pur mais inférieur à cette valeur.

Camphre : 2,500 g. Dioxane : 23,212 g. $\rho_D^{17} = 49°83$

— Dans l'acide sulfurique anhydre, aucune mesure ne peut être faite, car il y a un fort dégagement de SO_2. Il en est de même dans les solutions d'acide fort.

CHAPITRE V

RÉSULTATS

Fenchone

Système binaire fenchone-méthanol. Système ternaire fenchone-méthanol-eau.

Aucune étude n'a été notifiée sur les solutions méthyl-alcooliques de fenchone. L'alcool employé ne possède qu'un seul atome de carbone. Sa molécule se rapproche donc de celle de l'eau. On comparera son action à celles d'alcools à radicaux plus lourds C_2H_5, C_4H_9, etc.

Système binaire. — A 17° C le p. r. de la fenchone utilisée est + 39°50. La solution la moins concentrée employée contient 1,185 g. de fenchone pour 25 cm³. L'erreur relative est déjà forte.

La figure 12, courbe IV, montre que la variation du p. r., d'abord rapide, diminue lorsque le nombre de moles de solvant augmente. La courbe tend vers une limite voisine de + 28°. L'extrapolation de la courbe du côté des solutions concentrées montre que l'on atteint, à la limite, une valeur voisine de 39°50. Cette conclusion est analogue à celle donnée dans le cas du camphre.

La densité décroît rapidement de 0,950 environ à 0,840 pour $x = 12$; puis tend vers une limite pour les valeurs supérieures à $x = 15$ où $d_{20}^{15} = 0{,}834$ cette limite semble voisine de 0,796, densité de l'alcool méthylique. Cette courbe présente une allure logarithmique ; on n'y trouve pas de point anguleux.

Système ternaire. — Dans le cas de ces solutions, j'ai employé des quantités de fenchone variables et des quantités d'eau fixes. Les résultats trouvés montrent que la valeur absolue du p. r. de la fen-

chone dans le mélange ternaire diminue avec l'accroissement de x_{aq}.

La figure 12, courbes I, II, III, représente la variation de ρ_{15}. On voit que le même nombre de moles H_2O ou CH_3OH produit sur le p. r. une variation très différente. Dans une solution anhydre, si 10 moles de solvant se trouvent en présence d'une mole de corps actif :

$$x = 10, \qquad \rho = 31°83.$$

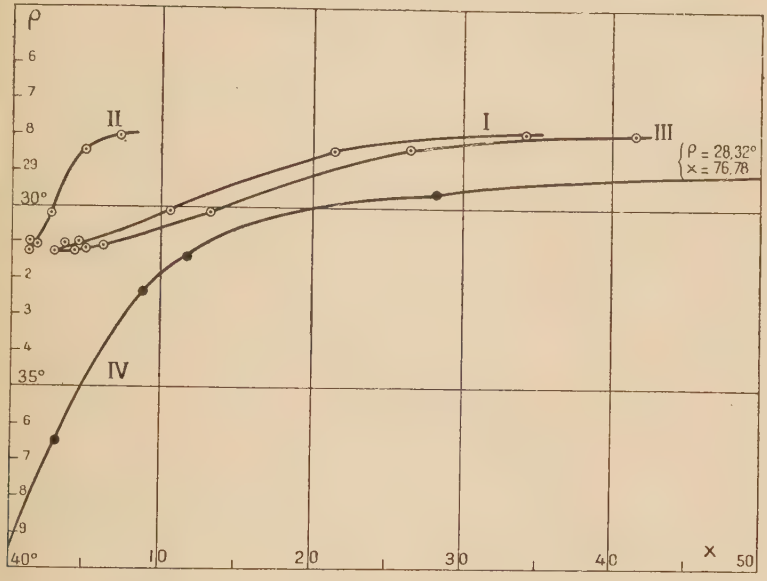


Fig. 12. — Méthanol + Fenchone.

Courbes I, II, III : $\rho_D^{15} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).
Méthanol + Eau + Fenchone.
Courbe IV : $\rho_D^{15} = \rho(x)$.

Dans un système ternaire, si 1 mole de fenchone se trouve en présence de 10 moles de solvant (la fig. 12, courbe III donne $x_{aq} = 2,2$).

$$X = 10, \qquad \rho = 30°66.$$

Le remplacement de 2,2 moles d'alcool par 2,2 moles d'eau a donc produit un abaissement du p. r. égal à 1°17.

La courbe III, figure 12, tend vers la même asymptote que la courbe IV, figure 12, ce qui montre qu'à la limite l'influence des moles OH_2 est comparable à celle des moles CH_3OH.

Les courbes correspondantes des densités ont une allure logarith-

mique. Elles tendent vers une limite pour les grandes valeurs de x. Elles ne présentent pas de point anguleux. L'influence des moles d'eau dans les solutions ternaires est prépondérante jusqu'à une certaine concentration ($x_{aq} \neq 40$), elles ne jouent plus aucun rôle aux plus fortes concentrations.

Système binaire fenchone-alcool éthylique.
Système ternaire fenchone-alcool éthylique-eau.

Aucune étude des propriétés physiques et chimiques de ces solutions n'a été faite jusqu'ici. Deux séries d'essais ont été menées parallèlement, l'une utilisant l'échantillon dont le p. r. est 65°75, l'autre un échantillon de p. r. 39°50.

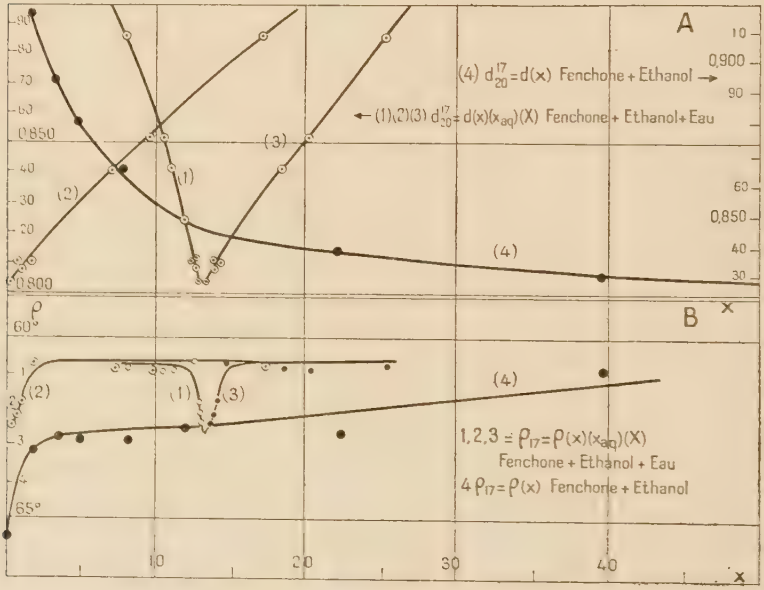


Fig. 13 A.

Fig. 13 B.

Système binaire. — *Echantillon + 65°75.* — La courbe 4, figure 13 B, montre que la présence d'alcool diminue le p. r. de la fenchone. Rapidement, avec les premières moles introduites, puis la courbe prend une allure rectiligne peu inclinée. Les solutions les

moins concentrées sont celles où l'erreur est la plus forte. La courbe IV, figure 13 A, montre que la densité diminue rapidement avec la concentration en fenchone pour atteindre une limite (0,805 pour $x = 40$). Cette courbe ne présente pas de point anguleux.

Echantillon + 39°5o. — La courbe 4, figure 14, montre que l'on obtient des résultats analogues aux précédents. L'action des moles de solvant sur une mole de fenchone est moins rapide dans ces deux séries d'essais que dans le cas des solutions de camphre. Malgré la différence des p. r. des 2 échantillons, due à une inversion optique, les résultats sont du même ordre. Ils montrent que l'empêchement stérique dû aux deux radicaux méthyles joue un rôle évident.

La densité des différents essais varie rapidement pour les fortes

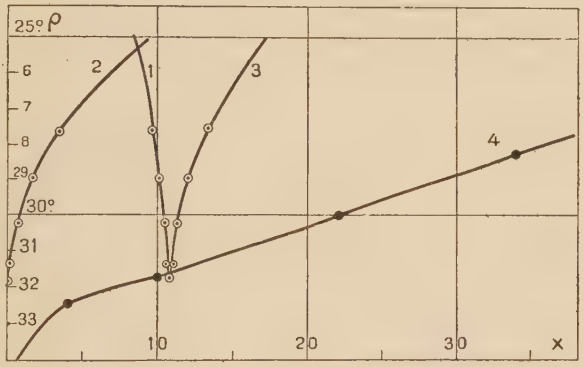


Fig. 14. — Fenchone + Alcool éthylique.

Courbe 4 : $\rho_D^{17} = \rho(x)$.

Fenchone + Alcool éthylique + Eau.

Courbes 1, 2, 3 : $\rho_D^{17} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).

concentrations en fenchone et tend vers une limite pour les faibles. Les courbes représentatives ne présentent aucun point anguleux dans la région étudiée, contrairement au camphre.

Variation du p. r. en fonction de la température. — La variation du p. r. des solutions précédentes, obtenue avec l'échantillon 39°5o, a été étudiée en fonction de la température. Les températures ont été choisies de façon à n'être jamais trop inférieures à la température ambiante et jamais trop fortes, pour éviter une évaporation du solvant, qui aurait causé un changement de la concentration. Elles ont été vérifiées au début et à la fin de chaque opération, et les pointés refaits lorsque la différence excédait 0°5 C. La variation de la température a un effet totalement différent sur les diverses solutions, bien

que son accroissement amène toujours celui du p. r. Les courbes de la figure 15 A représentent cette variation pour les solutions où $x = 34{,}03$ (1), 22,22 (2), 10,16 (3) et 4,03 (4). En prenant 2 essais, par exemple : $x = 10{,}16$ et $x = 22{,}22$ à une température donnée (courbes 3 et 2), on constate qu'en dessous de la température 36°5 C, un accroissement de la concentration en fenchone augmente la valeur du p. r. ; au-dessus de cette température, le p. r. est abaissé. Les courbes représentatives se coupent toutes 2 à 2.

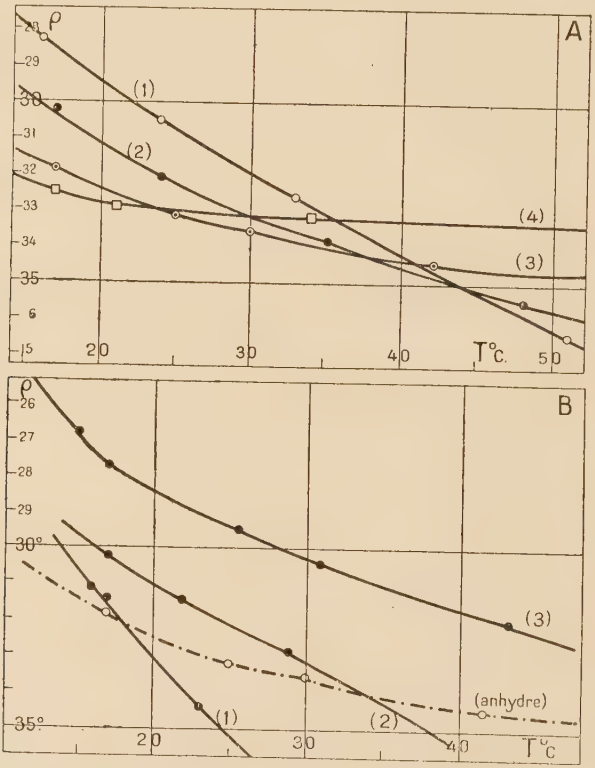


Fig. 15 A. — Fenchone + Ethanol.
$\rho = \rho(t)$.

Fig. 15 B. — Fenchone + Ethanol + Eau.
$\rho = \rho(t)$.

De l'étude du système binaire, on peut conclure que l'influence du solvant se traduit par une brusque diminution du p. r. de la solution jusqu'à $x = 4$; puis par une variation linéaire lente en fonction de l'accroissement de x, ceci quel que soit l'échantillon. L'influence du

solvant est beaucoup moins importante que dans le cas des mélanges binaires correspondants de camphre.

Système ternaire. — Comme dans le cas des solutions binaires, une comparaison a été établie entre les deux échantillons de corps actif.

Echantillon 65°75. — Pour les essais préparés, la densité et l'indice de réfraction ont été déterminés ainsi que le p. r. La limite de solubilité a été atteinte dans un essai contenant 4,115 g. de fenchone, 11,230 g d'eau et ajusté à 25 cm³ avec de l'alcool absolu. A 17° C, deux phases restaient en présence, qui ont été homogénéisées à 50° C.

Empruntant les mêmes axes de coordonnées que pour le système binaire, la figure 13 B, courbes 1, 2, 3, représente la variation du p. r. des solutions en fonction de x, x_{aq} et X. On voit que ρ_D^{17} décroît rapidement en fonction du nombre de molécules d'eau. Lorsque x_{aq} devient supérieur à 2, le p. r. devient pratiquement indépendant de la concentration en moles H_2O.

La variation correspondant à l'introduction de 2 moles d'eau pour 1 de fenchone est de 2°, tandis qu'elle atteignait 10° dans le cas du camphre. Dans les 2 cas, le p. r. se stabilise après l'introduction de 2 moles d'eau, pour une concentration $c = 0{,}16$.

La figure 13 A porte les courbes 1, 2, 3, correspondant à la variation de la densité (d_{20}^{17}). Celle-ci croît rapidement avec la concentration en eau. On ne remarque aucun point anguleux, les 4 premiers points ne différant que par des erreurs d'ordre d'expérience.

Echantillon 39°5o. — Les densités des solutions correspondant à cet échantillon présentent une variation analogue à celles de l'échantillon précédent. La figure 14, courbes 1, 2, 3, montre que l'introduction des premières moles H_2O amène, comme dans le cas précédent, une brusque variation du p. r.

Devant les résultats comparés, obtenus entre le camphre et la fenchone, il semblerait normal d'accorder un rôle à l'empêchement stérique qui apparaît dans celle-ci.

Variation du p. r. en fonction de la température. — Les essais ont été pratiqués avec 3 solutions de fenchone 39°5o. Pour chacun d'eux :

(1)	$x = 10{,}77$	$x_{aq} = 0{,}23$	$X = 11{,}00$
(2)	$x = 10{,}55$	$x_{aq} = 0{,}74$	$X = 11{,}29$
(3)	$x = 9{,}69$	$x_{aq} = 3{,}62$	$X = 13{,}31$

La figure 15 B représente la variation du p. r. en fonction de la température. Dans ces trois essais, x est très voisin, on a donc représenté sur le même graphique la variation du p. r. d'une solution anhydre $x_{aq} = 0$; $x = 10{,}15$.

Il se forme, comme dans le cas du système binaire, un réseau de courbes. Dans l'intervalle de température étudié, l'influence est maximum pour la plus faible concentration en eau. Il faut cependant remarquer que la solution anhydre est celle qui présente la plus faible variation.

Indices de réfraction. — L'indice de réfraction a été déterminé à 16° C à l'aide d'un réfractomètre de Pulfrich.

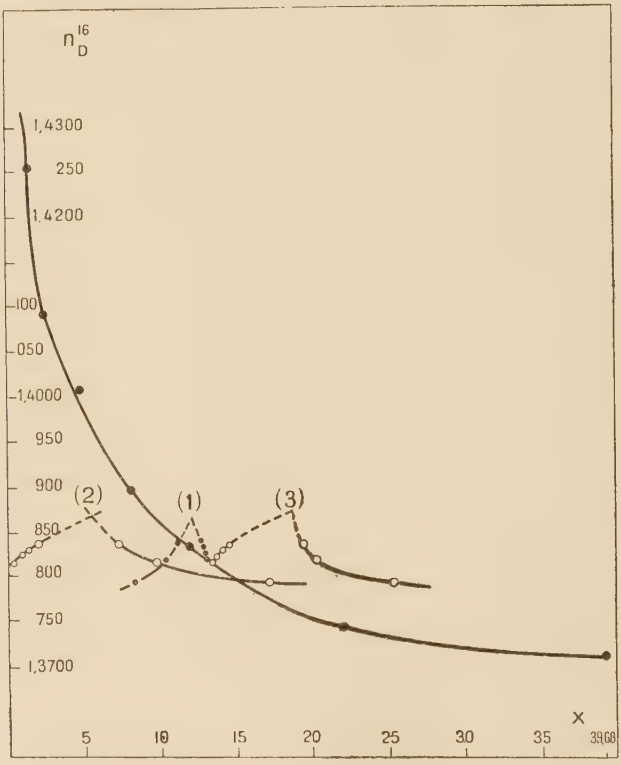


Fig. 16 — Fenchone + Ethanol + Eau. Indices de réfraction à 16° C.
$n_D^{16} = n(x)(x_{aq})$ (X).

Dans le cas du système binaire, les points représentatifs se placent sur une courbe régulière d'allure hyperbolique. Au contraire, les points représentant la variation de n en fonction de x, x_{aq} et X, pour le système ternaire, se placent sur 2 arcs de courbe. Ceci indique une anomalie que l'on n'a pas retrouvée dans l'étude des densités.

La figure 16 traduit les résultats obtenus.

Système binaire fenchone-alcool butylique norm. Système ternaire fenchone-alcool butylique-eau.

Aucune étude n'a été publiée à propos des systèmes binaires et ternaires de fenchone dans l'alcool butylique anhydre et aqueux.

Système binaire. — La variation du p. r. avec la concentration, à 17° C, montre que celui-ci décroît d'abord rapidement pendant l'introduction des 5 premières moles de solvant. Elle présente une allure logarithmique. L'extrapolation de la courbe représentative (fig. 17,

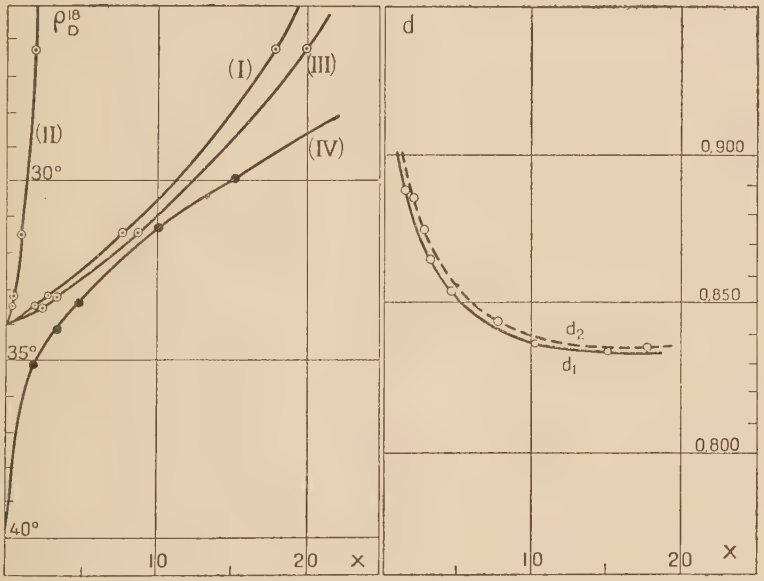


Fig. 17. — Fenchone + Alcool butylique normal.
Courbe IV : $\rho_D^{18} = \rho(x)$.
Courbe d_1 : $d_{20}^{18} = d(x)$.
Fenchone + Alcool butylique n + Eau.
Courbes I, II, III : $\rho_D^{18} = \rho(x)(x^{aq})$ (X).
Courbe d_2 : $d_{20}^{18} = d(x)$.

courbe IV), montre que pour $x = 0$ on obtient la valeur 39°50, propre à la fenchone. On peut remarquer que pour un alcool dont le radical est CH_3 la variation du p. r. est pratiquement nulle pour les valeurs de x supérieures à 20, tandis que pour le radical C_4H_9 l'influence des moles de solvant est encore fort appréciable.

Pour CH_3OH, variation du p. r. 1° par apport de 30 moles d'alcool (20 à 50).

Pour C_4H_9OH, variation du p. r. 1° par apport de 4 moles butanol (20 à 24).

La densité décroît rapidement lorsque x est compris entre 0 et 7, puis atteint très vite une limite vers $x = 15$. La courbe d_1, figure 17, ne présente pas de point anguleux dans l'intervalle de concentration étudié.

Variation du p. r. en fonction de la température. — Dans les limites de température utilisées, de 11° à 47° C, deux essais de concentrations très différentes ont été étudiés. Pour une forte concentration en fenchone, $x = 1{,}75$, l'influence est très faible (courbe 1, fig. 18). La variation est beaucoup plus sensible, et de plus en plus lorsque la température croît, avec un essai relativement dilué : $x = 10{,}35$ (courbe 2). Les deux courbes se coupent en un point d'abscisse $t = 34°$ C, d'ordonnée $\rho_D^t = 36°66$.

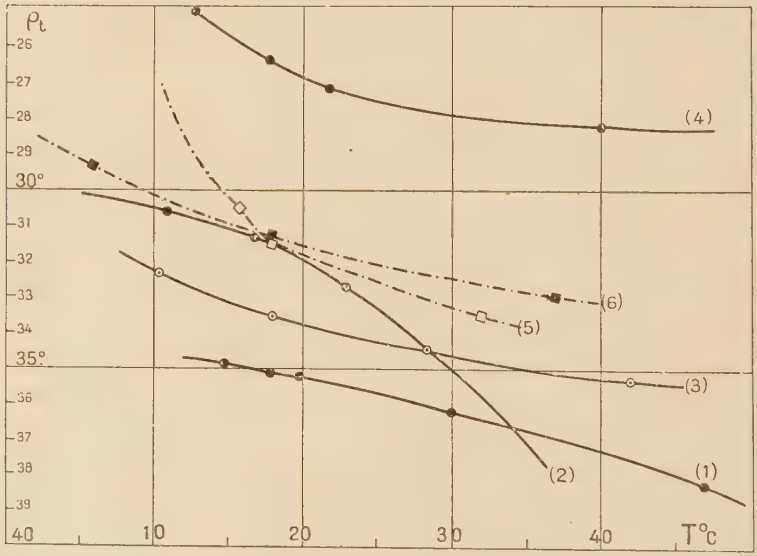


Fig. 18. — Fenchone + alcool butylique.
Courbes 1, 2 : $\rho = p(t)$.
Fenchone + Alcool butylique + Eau.
Courbes 3, 4, 5, 6 : $\rho = p(t)$.

Système ternaire. — J'ai choisi comme constante, soit la masse de fenchone, soit la masse d'eau contenue dans 25 cm³ de solution.

a) *Solutions contenant 0,500 g. H_2O/25 cm³ solution.* — En faisant une légère extrapolation, on peut obtenir sur la courbe repré-

sentative du p. r. en fonction de x_{aq} celui d'une solution contenant uniquement de la fenchone et 0,500 g. d'eau/25 cm³. On trouve figure 17, courbes I, II, III, la représentation graphique des résultats obtenus. La densité des essais a été prise à 17° et le p. r. à 18° C. Les courbes I et III se rejoignent en un point dont l'abscisse, quoique très petite, n'est pas nulle. On voit (courbe II), que l'apport de molécules d'eau produit une brusque chute du p. r. Le remplacement des moles de fenchone par des moles de butanol fait décroître la valeur du p. r. de la solution, mais moins rapidement que dans le système binaire.

La densité de ces solutions en fonction de x donne une courbe d_2, figure 17, qui montre que l'influence de la masse d'eau ajoutée, commune à chaque solution, semble être la même, quelle que soit la concentration en corps actif.

Pour deux solutions dont les concentrations sont (courbe 3) (fig. 18) $x = 2{,}02$, $x_{aq} = 0{,}39$ (courbe 4) : $x = 18{,}12$, $x_{aq} = 2{,}04$ l'influence de la température a donné des résultats pratiquement analogues. Cette influence reste faible entre 10° et 42° C. Il semble que les moles H_2O jouent un rôle modérateur.

b) *Solutions contenant 5,884 g. de fenchone/25 cm³ solution.* — Dans ce cas, x_{aq} peut s'annuler si l'on tend à obtenir une solution anhydre. Les résultats trouvés dans cette série d'essais sont très surprenants. Aux erreurs d'expérience près, à 19° C le p. r. ne varie pas avec la masse d'eau introduite. Sur 6 essais, les valeurs extrêmes déterminées sont 31°52 et 31°25.

Le graphique représentant la variation de la densité en fonction de x_{aq} présente une singularité : la densité décroît linéairement de 0,8562 à 0,8510 lorsque x_{aq} varie de 0 à 1 ; puis elle croît jusqu'à 0,860 pour $x_{aq} = 1{,}64$. Ceci semble indiquer la formation d'un complexe dans le système ternaire.

Deux essais de concentration :

$x = 5{,}33$ $\quad$ $x_{aq} = 0{,}23$ (courbe 5)
$x = 5{,}05$ $\quad$ $x_{aq} = 1{,}64$ (courbe 6)

ont été étudiés à différentes températures. Les résultats obtenus (courbes 5 et 6, fig. 18) peuvent expliquer que les p. r. aient été trouvés constants en fonction de la concentration en eau à 19° C. En effet, les 2 courbes obtenues en faisant varier la température de 6° à 37° C se coupent en un point dont l'abscisse est peu différente de 19° C. A cette température, les p. r. des 2 solutions sont très voisins. On voit aussi que le p. r. décroît avec la température. En dessous de 19° C, les solutions contenant peu d'eau ont un p. r. inférieur à celles contenant plus de moles H_2O. C'est l'inverse en dessus de 19° C.

Système binaire fenchone-alcool isobutylique.
Système ternaire fenchone-alcool isobutylique. Eau.

Il m'a paru intéressant de comparer le rôle joué par le radical en chaîne droite de l'alcool butylique normal avec le radical isobutylique.

Système binaire. — En représentant le p. r. en fonction de x (fig. 19, courbe IV), on constate que la courbe obtenue a une allure analogue à celle de l'alcool butylique normal. On retrouve comme

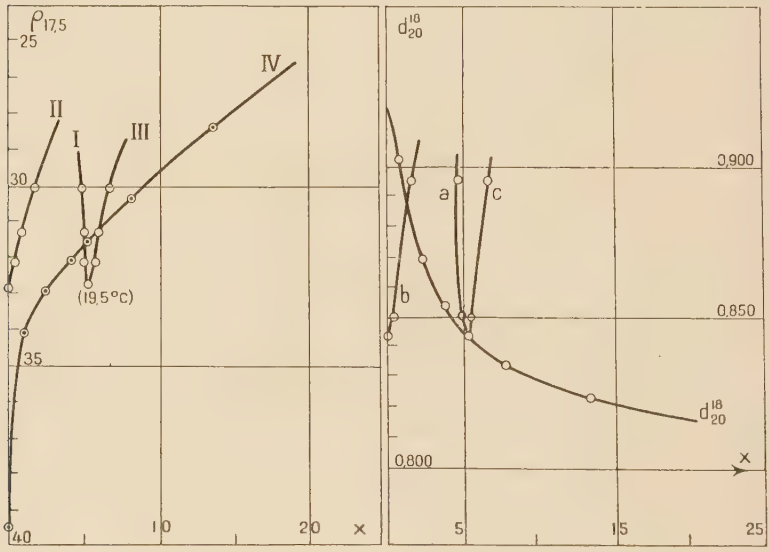


Fig. 19. — Fenchone + Alcool isobutylique.
Courbe IV : $\rho_D^{17,5} = \rho(x)$.
— d : $d_{20}^{18} = d(x)$.
Fenchone + Alcool butylique + Eau.
Courbes I, II, III : $\rho_D^{19,5} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).
$d_{20}^{18} = d(x)(x_{aq})$ (X).

dans le cas précédent la valeur $\rho_D = 39^{o}50$ lorsque x tend vers o. Entre 2 et 5 moles de solvant la variation est dans les deux cas o,555 degré/mole. Pour les valeurs de x supérieures à 5 le p. r. des solutions isobutyliques se stabilise moins vite que celui des solutions butyliques.

Les densités déterminées à 18°C varient en fonction de x sur une courbe d'allure logarithmique. La densité décroît d'abord rapidement, puis tend vers une limite. La courbe d, figure 19 ne présente comme dans le cas de l'alcool butylique aucune anomalie.

Variation du p. r. en fonction de la température. — L'influence de la température a été étudiée sur des essais de concentration

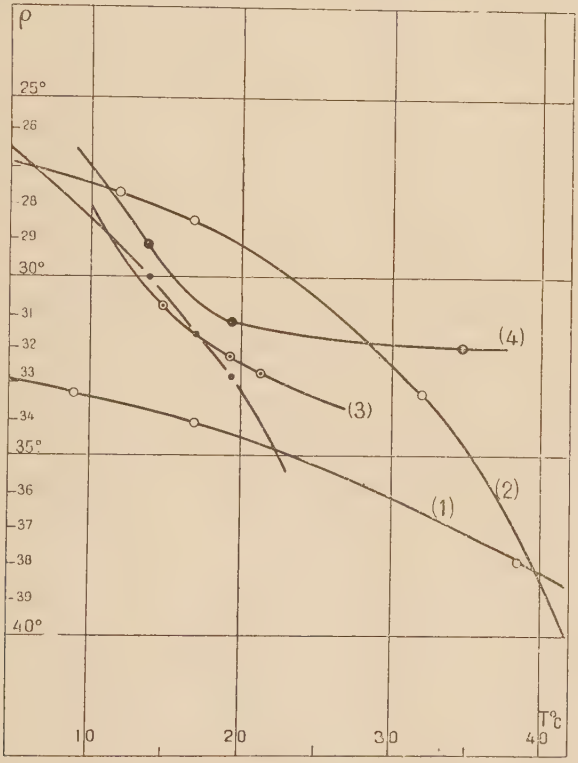


Fig. 20. — Fenchone + Alcool isobutylique.
Courbes 1, 2 : $\rho = \rho(t)$.
Fenchone + Alcool isobutylique + Eau.
Courbes 3, 4 : $\rho = \rho(t)$.

$c = 0{,}118$ et $c = 0{,}621$. Dans le cas de l'alcool butylique normal les concentrations correspondantes étaient $c = 0{,}138$ et $c = 0{,}480$. Les résultats obtenus sont comparables. C'est dans les essais à plus forte concentration que l'influence de la température est la moins importante. Entre 9° et 38°5 C le pouvoir rotatoire augmente en fonction de

la température. Les deux courbes se coupent en un point voisin de l'abscisse 40° C. A cette température les deux solutions ont donc un p. r. commun (voir fig. 20).

Système ternaire. — A concentration sensiblement égale, une nette variation du p. r. pris à 19°5 C des solutions isobutyliques aqueuses a été observée, tandis que les solutions butyliques aqueuses présentaient un p r. sensiblement constant. On a montré que ce résultat n'était dû qu'à une coïncidence entre les p. r. des solutions a une température donnée. Les courbes I, II, III, figure 19, représentent la variation du p. r. en fonction de x, x_{aq}, X. On remarquera que le p. r. de la solution anhydre est supérieur à celui trouvé dans les mêmes conditions de concentration à 17° C. On en conclut que l'accroissement de la température a produit un relèvement sensible du p. r. (1°10 pour 2°5 C). Les résultats obtenus montrent que le pouvoir rotatoire de la solution décroît rapidement lorsqu'on remplace les molécules d'alcool par des molécules H_2O.

On pourrait établir un dosage de l'eau dans l'alcool isobutylique industriel, en employant la même méthode que celle que j'ai proposée dans le cadre des solutions éthyliques de camphre (63).

Les densités des solutions déterminées à 18° C sont portées partiellement sur les courbes (a, b, c) figure 19, en fonction des abscisses habituelles. Contrairement aux solutions butyliques normales et dans les mêmes limites, la courbe ne présente aucun point anguleux.

Aucune différence essentielle n'a donc été établie entre les solutions butyliques et isobutyliques. Cependant dans le cas des premières on peut prévoir la formation d'un complexe.

Variation du p. r. en fonction de la température. — Les deux essais envisagés correspondent aux concentrations :

$$x = 5{,}23 \qquad x_{aq} = 0{,}32 \text{ (courbe 3) (fig. 20)}$$

et

$$x = 4{,}95 \qquad x_{aq} = 1{,}67 \text{ (courbe 4).}$$

Le p. r. croît avec la température rapidement avant 20° C puis tend vers une limite. Il semble que l'apport de molécules H_2O diminue considérablement l'action de la température à partir d'une certaine valeur de celle-ci. Les mêmes résultats avaient été observés dans le cas des solutions butyliques. On peut remarquer que dans les solutions d'alcool butylique normal, pour $c_1 = 0{,}046$, l'action de la molécule d'eau sur la solution est plus énergique que dans une solution d'alcool isobutylique aqueuse ou $c_1 = 0{,}047$, entre 20° et 40° C (alcool butylique 1°41/mole) (alcool isobutylique 0°66/mole).

Système binaire fenchone-alcool allylique.
Système ternaire fenchone-alcool allylique-eau.

La série d'essais étudiés dans le cas du système binaire a montré que le p. r. des solutions anhydres décroît très rapidement lorsque x augmente de 0 à 8. La courbe figure 21 montre qu'il décroît de moins en moins rapidement lorsque x passe de 8 à 25. L'extrapola-

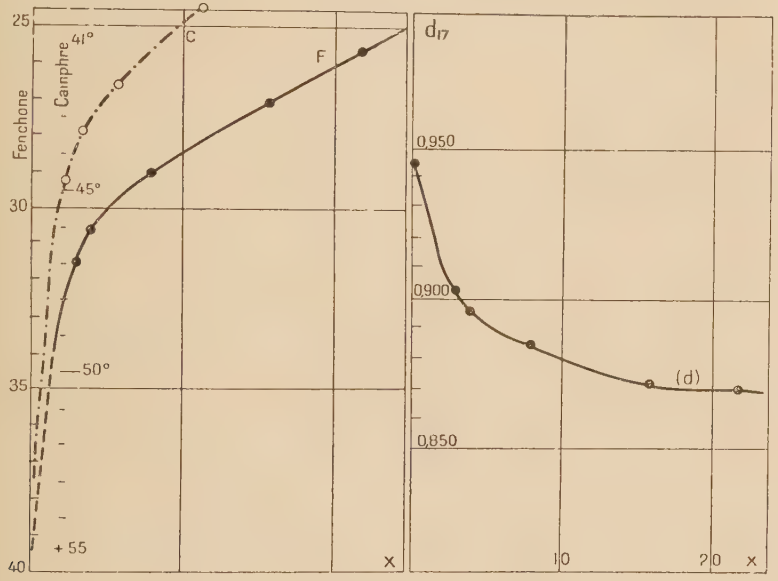


Fig. 21. — Fenchone + alcool allylique.

$\rho_D^{19} = \rho(x)$.

$d_{20}^{17} = d(x)$.

tion de cette courbe montre que l'on atteint encore lorsque $x = 0$ la valeur 39°50 de la fenchone pure.

On peut comparer, comme on le voit sur la figure 21 les résultats obtenus dans le cas du camphre et dans celui de la fenchone. Les variations du p. r. lorsque x croît de 1 à 6 correspondent à — 1,066 degré/mole pour la fenchone ; — 1,20 degré/mole dans le cas du camphre.

La courbe d, des densités des solutions à 17°, figure 21, présente une allure logarithmique ; elles décroissent de moins en moins rapi-

dement à mesure que le nombre des molécules de solvant augmente. La courbe tend lentement à partir de $x = 15$ vers la valeur de la densité de l'alcool allylique : 0,855. Elle ne présente aucun point anguleux.

Variation du p. r. avec la température. — Pour les trois essais étudiés : (1) $x = 2{,}70$; (2) $x = 7{,}75$; (3) $x = 21{,}69$ (fig. 22) on cons-

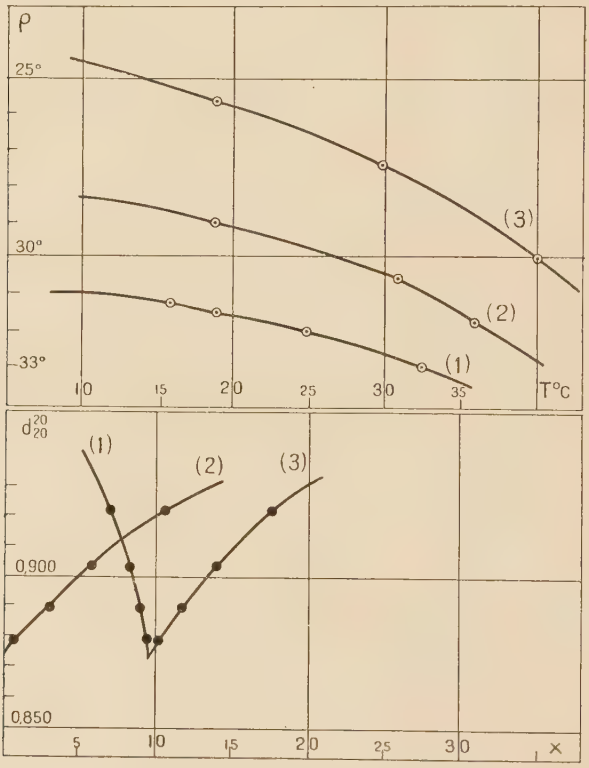


Fig. 22. — Fenchone + alcool allylique.
Courbes 1, 2, 3 : $\rho = \rho(t)$.
(haut)
Fenchone + Alcool allylique + Eau.
Courbes 1, 2, 3 : $d_{20}^{20} = d(x)(x_{aq})$ (X).
(bas)

tate que la température a une influence d'autant plus forte que la concentration en corps actifs de la solution est plus faible. Par exemple entre 15° et 30° le p. r. varie de 1°167 degré/degré C (3), 0,141 degré/degré C (2), 0,108 degré/degré C (1).

Les trois courbes obtenues n'ont aucun point commun dans l'intervalle de température considéré. En dessus de 40° C aucune mesure n'a été faite, elle aurait été entièrement faussée par le changement de concentration de la solution dû à l'évaporation du solvant. Comme dans le cas des solutions de camphre, l'influence de la température est faible comparée par exemple à celle obtenue avec des solutions dans l'alcool éthylique.

Système ternaire. — La concentration de fenchone employée est $c = 0{,}196$, suffisamment forte pour que l'erreur absolue sur le p. r. soit faible. Les solutions sont visqueuses et les pointés polarimétriques difficiles. Une agitation désordonnée facilite la lecture. La concentration en eau c_1 varie de 0,011 à 0,235, pour cette dernière la concentration de l'eau est supérieure à celle de la fenchone.

On a constaté que le nombre de moles H_2O introduites dans la solution par rapport au nombre de moles de corps actifs était sans influence sur le p. r. de la solution. Celui-ci reste en effet égal à 27°58, valeur justement trouvée dans le cas d'une solution anhydre de concentration $c = 0{,}187$.

La densité de la solution croît avec le nombre de molécules d'eau. Cette variation est sensiblement linéaire. d_{20}^{20} croît de 0,878 à 0,921 lorsque x_{aq} varie de 0,49 à 10,60. Cette dernière solution présente un point de trouble à 15° C (fig. 22, courbes 1, 2, 3).

La température a tout de même une influence sur le p. r. de ces solutions. A 16° C on obtient 27°58, puis à partir de 25° C et jusqu'à 47° C j'ai obtenu une valeur constante de 31°44.

Système binaire fenchone-alcool benzylique. Système ternaire fenchone-alcool benzylique-eau.

Il m'a paru intéressant de comparer l'influence d'un alcool possédant un cycle benzénique dans son radical à celle des alcools aliphatiques.

Système binaire. — La lecture de la rotation obtenue avec des solutions benzyliques est difficile, aussi n'ai-je employé que des concentrations supérieures à 0,080.

L'influence de l'alcool benzylique sur le p. r. est grande. Pour $x = 14$ le p. r. a déjà diminué d'environ 21°50. Dans le cas du camphre la variation obtenue dans les mêmes conditions est d'environ 24°. La courbe du p. r. pris à 16° présente en effet une tangente très inclinée (fig. 23 (A), courbe IV), cependant moins que dans le cas du camphre. La courbe extrapolée coupe l'axe des ordonnées au point + 39°50. L'influence du solvant diminue lorsque le nombre de ses

molécules croît mais reste grande après l'introduction de 15 moles d'alcool pour une de fenchone.

La variation de la densité représentée graphiquement : courbe IV, fig. 23 (B) est d'allure logarithmique. Croissant rapidement les densités tendent vers une limite dès $x = 15$ (1,045). La courbe ne présente pas de point anguleux.

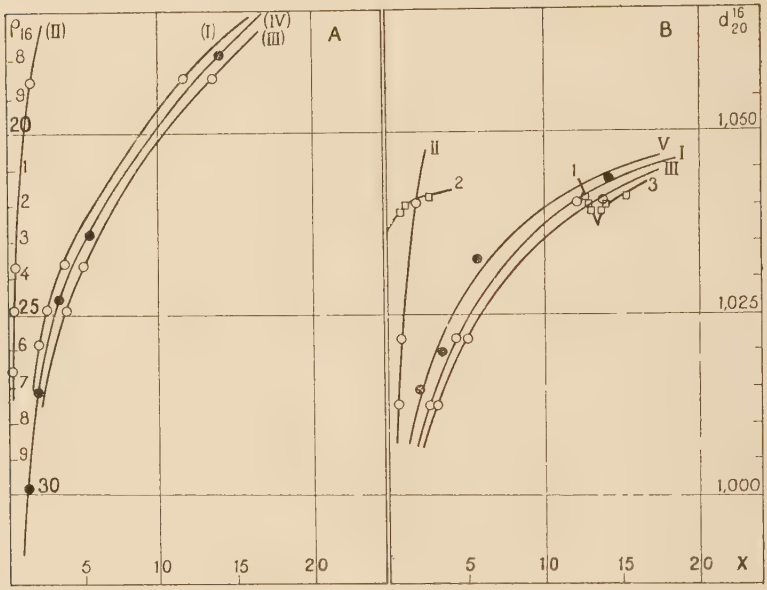


Fig. 23.

A. — Fenchone + Alcool benzylique.

IV : $\rho_D^{16} = \rho(x)$

Fenchone + Alcool benzylique + Eau.

(I) (II) (III) : $\rho_D^{16} = \rho(x)\ (x_{aq})$ (X).

B. — Fenchone + Alcool benzylique.

IV : $d_{20}^{16} = d(x)$.

Fenchone + Alcool benzylique + Eau.

(I) (II) (III) : $d_{20}^{16} = d(x)\ (x_{aq})$ (X)

(1) (2) (3) : d_{20}^{16} = (eau variable).

Système ternaire. — Les mélanges ternaires ont été étudiés de deux façons différentes soit à concentration fixe en eau, soit comme dans le cas général concentration fixe en fenchone.

a) *Concentration fixe en* H_2O. — La masse d'eau ajoutée est toujours égale à 0,500 g. d'eau/25 cm^3. La limite de solubilité est atteinte à 14° C pour un mélange : fenchone : 2,655 g., alcool benzylique : 22,898 g., eau : 0,500 g.

Dans le cas du camphre on avait pu ajouter 0,700 g. d'eau à une solution de 2,500 g. de camphre dans 22,919 g. d'alcool benzylique.

Les courbes I, II, III, fig. 23 (A) représentent la variation du p. r. en fonction de x, x_{aq}, X. Elles montrent que l'influence de la molécule H_2O est très faible. Le p. r. d'un mélange ternaire diminue très peu par remplacement des moles d'alcool par des moles H_2O.

Les conclusions données pour le p. r. sont applicables dans le cas de la densité dont la variation représentée figure 23 (B), courbes I, II, III. Lorsqu'on remplace 0,6 mole d'alcool benzylique pour 0,6 mole d'eau la densité se trouve diminuée de 0,007.

b) *Concentration fixe en fenchone.* — On ajoute à une quantité de fenchone donnée des quantités d'eau variables. Les p. r. déterminés à 14°5 sont supérieures à ceux déterminés dans les mêmes conditions pour des solutions anhydres. L'influence est rapide et très vite limitée. Une solution anhydre a un p. r. voisin de 18°5 lorsque $x = 13$; une solution humide ou $x = 13,11$ et $x_{aq} = 0,53$; $\rho = 23°50$. Pour une autre solution humide ou $x = 13,08$ et $x_{aq} = 0,85$; $\rho = 29°77$. La limite est alors pratiquement atteinte, une solution pour laquelle $x_{aq} = 2,54$ possède en effet le même p. r. aux erreurs d'expérience près.

La densité est voisine de celle de l'eau, elle varie peu avec le nombre de moles d'eau. Pour les valeurs de x_{aq} citées la densité à 16° varie de 1,038 à 1,041 (fig. 23, courbes 1, 2, 3).

Variation du p. r. avec la température. — Le p. r. des solutions : ($x = 13,08$; $x_{aq} = 0,85$) et ($x = 12,83$; $x_{aq} = 2,54$) varie peu en fonction de la température. Dans chacun des cas on atteint rapidement une limite (vers 50° C) voisine de 23° pour la première et 22° pour la seconde. Les deux courbes sont sensiblement parallèles.

Système binaire fenchone-phénol.
Système ternaire fenchone-phénol-eau.

La concentration des solutions préparées est relativement forte par rapport à celle des autres solutions, ceci afin de se trouver dans les mêmes limites que celles employées pour le camphre et pour lequel Francis a montré que des solutions à faible ou trop forte concentration étaient solides à la température ordinaire. L'erreur sur les pointés polarimétriques peut atteindre 6′, mais la concentration étant forte, l'erreur relative sur le p. r. est du même ordre que dans le cas d'autres

solvants pour lesquels la concentration en corps actif est nettement inférieure. La figure 24 représente la variation, à 16°5 C du p. r. de la fenchone en solution dans le phénol. L'addition de o à 3 moles de phénol à la fenchone pure fait varier ρ très rapidement. Puis, comme dans toutes les autres solutions, le p. r. tend vers une limite lorsque x croît.

La figure 24 porte l'ensemble des courbes représentatives du p. r.

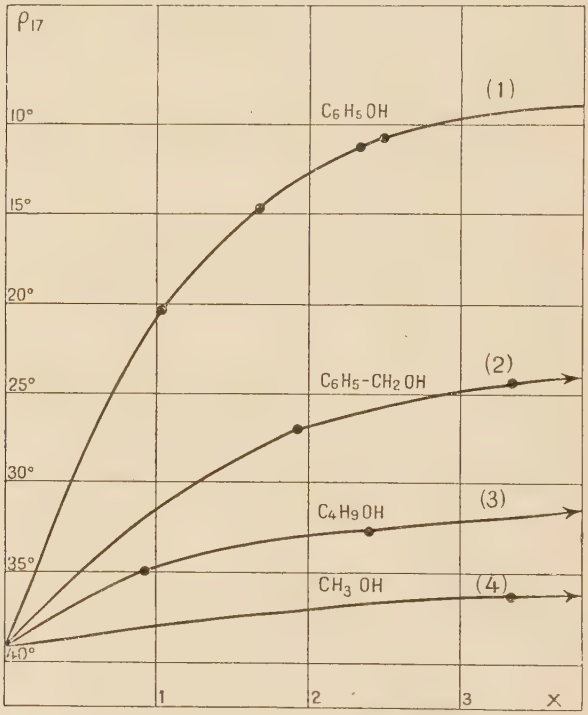


Fig. 24.

Courbe 1 : $\rho_D^{17} = \rho(x)$. Fenchone + Phénol.
— 2 : Fenchone + Alcool benzylique.
— 3 : Fenchone + Alcool butylique.
— 4 : Fenchone + Alcool méthylique.

en fonction de x pour les solutions de fenchone dans le phénol (1), dans l'alcool benzylique (2), dans l'alcool butylique (3), dans l'alcool méthylique (4). La comparaison ainsi établie présente une grande analogie avec celle établie dans le cas du camphre. Toutes ces courbes convergent vers un même point d'ordonnée + 39°5o obtenu par extrapolation.

On remarquera que les abscisses portées par le graphique 24 sont fortement dilatées par rapport aux précédentes.

Lors de l'établissement des densités, aucune valeur de x n'a été prise inférieure à 1. En construisant la courbe d, figure 25, qui représente partiellement les résultats obtenus, on constate qu'entre 1 et 3 moles de solvant pour 1 de fenchone, la densité varie avec x

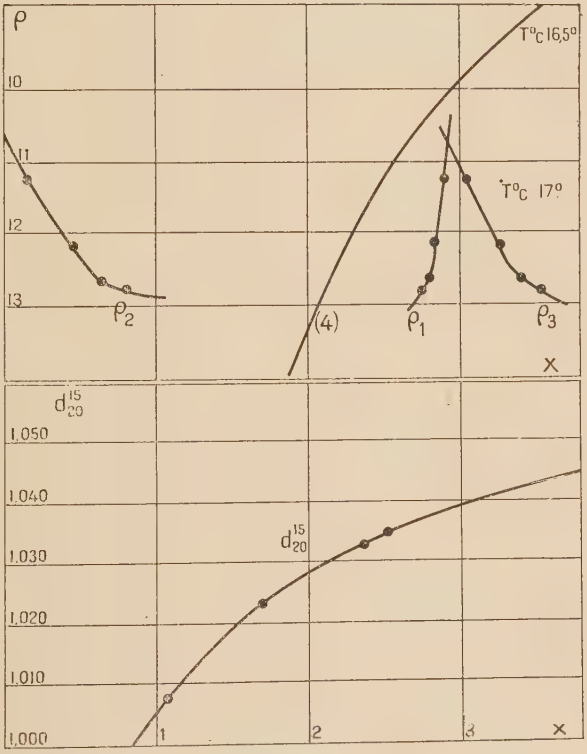


Fig. 25. — Fenchone + Phénol.

Courbe d : $d_{20}^{15} = d(x)$.

— 4 : $\rho_D^{16,5} = \rho(x)$.

Fenchone + Phénol + Eau.

Courbes ρ_1, ρ_2, ρ_3 : $\rho_D^{17} = \rho(x)$.

sur une courbe ne présentant aucun point anguleux. La comparaison avec les solutions de camphre montre que :

a) Dans les deux cas, la solution présente un p. r. très différent de

celui du corps actif pour la fenchone ou de sa solution dans l'éther pour le camphre.

b) Les solutions dans le phénol présentent, à concentration égale, des p. r. très inférieurs à ceux des autres solutions.

c) La variation du p. r. des solutions en fonction de x est plus importante dans le cas du camphre que dans celui de la fenchone. Lorsque x croît de o à 3, le p. r. des solutions fenchone-phénol varie de 29°5o ; celui des solutions camphre-phénol de 36°5o.

d) Le point anguleux relevé sur la courbe des densités des solutions de camphre n'existe pas dans le cas de la fenchone.

Variation du p. r. avec la température. — L'action de la température a été observée sur trois solutions pour lesquelles x est égal à :

(1) $x = 1{,}05$ (2) $x = 1{,}70$ (3) $x = 2{,}51$ (fig. 26)

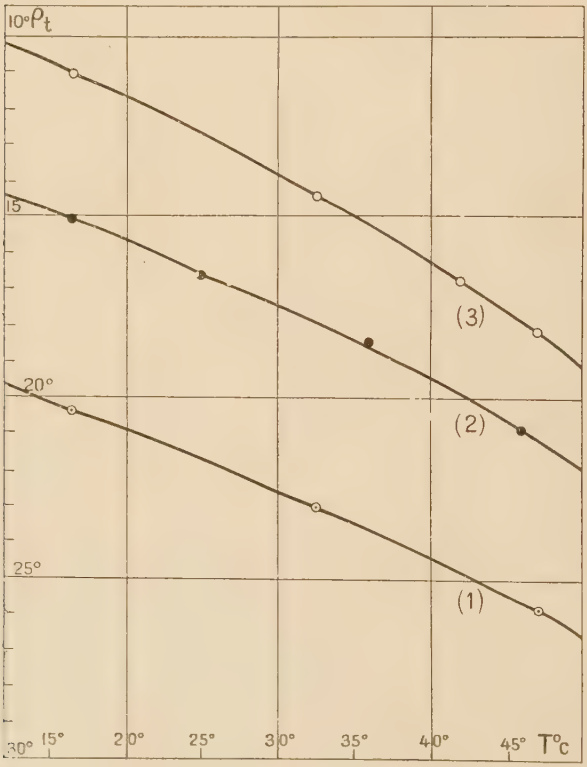


Fig. 26. — Fenchone + Phénol.
Courbes 1, 2, 3 : $\rho = \rho(t)$.

On a remarqué que la lecture polarimétrique devenait de plus en plus facile à mesure que la température s'élevait. A partir de 40° C, la comparaison des plages au polarimètre est aisée. On peut penser que si le milieu était isotrope et biréfrigent, l'agitation des molécules due à une élévation de température créerait une anisotropie comparable à celle obtenue à basse température par une vive agitation désordonnée. Par refroidissement, la lecture redevient difficile. Les limites de température sont 16°5 et 5o° C. On a ainsi observé que, dans les limites fixées, le p. r. subissait une variation d'autant plus forte avec la température que la concentration en fenchone était plus faible :

Entre 16°5 et 47°C :

1) $c = 0{,}407$; 0°241/degré C 2) $c = 0{,}499$; 0°202/degré C
3) $c = 0{,}610$; 0°183/degré C.

Dans les 3 cas, t augmentant, le p. r. augmente et se rapproche du p. r. propre de la fenchone. D'après l'allure des courbes, on peut dire que les équilibres des solutions avec la température sont comparables.

Système ternaire. — La concentration en corps actif a été choisie assez forte pour éviter le risque de cristallisation à température ambiante ($c = 0{,}372$). La concentration en eau c_1 est comprise entre 0,0069 et 0,0354. Le p. r. des solutions a été déterminé à 17° et la densité à 25° C. L'extrapolation des courbes (1) (2) (3) (fig. 25), montre que la solution anhydre présenterait un p. r. voisin de 10°5o. La présence de moles d'eau accroît cette valeur jusque vers 13° pour 1 mole de H_2O ayant remplacé 1 mole C_6H_5OH. Le p. r. semble alors stabilisé, tandis que dans les solutions camphrées il croissait toujours après l'introduction de 2 moles d'eau.

Les densités des différents essais ne varient que d'une unité sur la 3e décimale après la virgule (valeur moyenne 1,038).

Variation du p. r. avec la température. — Les mêmes constatations ont été faites pour le système ternaire que pour le système binaire à propos des lectures polarimétriques. Pour les 4 solutions envisagées, on a :

(1) $x = 2{,}87$ $x_{aq} = 0{,}16$ $X = 3{,}03$ (2) $x = 2{,}82$ $x_{aq} = 0{,}45$ $X = 3{,}27$
(3) $x = 2{,}78$ $x_{aq} = 0{,}63$ $X = 3{,}41$ (4) $x = 2{,}73$ $x_{aq} = 0{,}80$ $X = 3{,}53$

Dans tous les cas, le p. r. des solutions est une fonction croissante de la température, comme dans le cas des solutions anhydres. Sur la figure 27, les courbes sont numérotées comme les essais correspondants. La courbe (3 anhydre) est placée ici comme référence ; sa

concentration en fenchone dans le phénol anhydre étant voisine de celle des essais pratiqués en solutions aqueuses L'essai (1) est nettement différent des 3 autres ; son p. r. croît rapidement avec la température jusqu'à 30° environ, puis, lorsque celle-ci augmente, la variation du p. r. devient moins importante. Au contraire, pour les

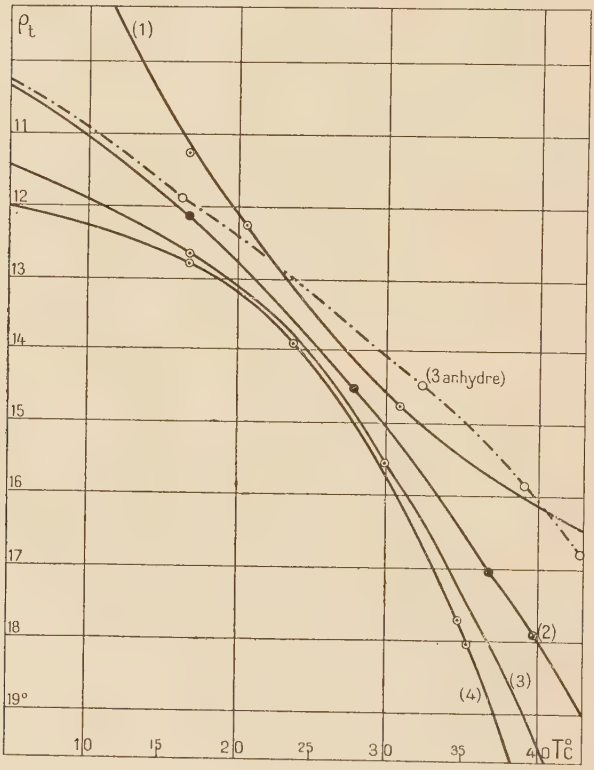


Fig. 27. — Fenchone + Phénol + Eau.
Courbes 1, 2, 3, 4 : $\rho = \rho(t)$.

essais (2) (3) et (4), le p. r. croît lentement lorsque la température augmente, puis beaucoup plus rapidement lorsqu'elle dépasse 25°. Vers cette température, les p. r. des quatre solutions ont une valeur peu différente. La famille des courbes présente l'aspect d'un faisceau d'hyperboles homofocales.

Système binaire fenchone-éther.
Système ternaire fenchone-éther-eau.

Dans le cas des solutions de fenchone dans l'éther, j'ai pu faire une étude comparative entre les solutions contenant la fenchone 65°75 et 39°50. Il est admis, dans le cas du camphre, que le p. r. déterminé dans l'éther est le p. r. propre du camphre.

Dans le cas de la fenchone 65°75, les valeurs déterminées au pola-

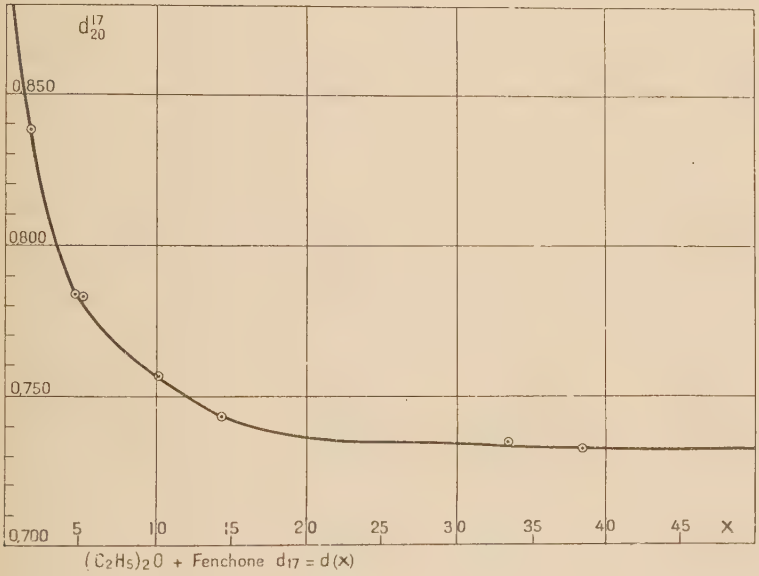


Fig. 28.

rimètre varient avec la concentration entre 66° et 65°66. Avec les moyens d'investigation employés, on peut dire que l'on reste dans le domaine des erreurs d'expérience. Le p. r. lu pour les solutions éthérées correspond donc au p. r. de la fenchone.

Dans le cas de la fenchone 39°50, les valeurs expérimentales se situent entre 39°40 et 39°85. Les mesures sont faites à 19°5. A 17°, on obtient les mêmes résultats. Il est difficile de faire des mesures à température supérieure à cause de la volatilité du solvant.

Les densités des essais déterminées à 17° permettent d'obtenir une courbe (fig. 28) déjà obtenue dans le cas de l'échantillon précédent.

Système ternaire. — On a préparé 10 essais qui, malgré une vive agitation, présentent 2 phases. On a prélevé la phase éthérée saturée d'eau et, dans le cas de la fenchone 65°75, on a trouvé pour tous les essais un p. r. constant et égal à 65°, différent du p. r. de la fenchone. Un seul essai n'a donné qu'une seule phase : il correspond à $x = 2{,}54$, $x_{aq} = 0{,}04$ et son p. r. est de 65°22 intermédiaire entre celui de la solution saturée d'eau et celui de la solution anhydre. Il faut remarquer la différence de solubilité de l'eau dans les solutions éthérées de camphre et de fenchone.

Limite de solubilité à 17° C : (camphre) :

Camphre : 10,000 g. Eau : 0,800 g. Ether : 65,092 g. pour 100 cm³ à 23° C (fenchone)

Fenchone : 18,668 g. Eau : 0,184 g. Ether : 58,262 g. pour 100 cm³

Solution acide de fenchone

Essayant de dissoudre de la fenchone dans de l'acide nitrique, j'ai employé un acide de densité 1,40, ceci pour éviter un acide trop concentré qui nitrerait la fenchone, et un acide trop dilué (Reddelien 43). La solution fenchylique est devenue rouge avec dégagement de vapeurs nitreuses. Il y aurait formation des acides diméthyltricarballylique, diméthyl-malonique, et isocamphoronique. J'ai ensuite essayé un acide de densité 1,33, même à faible concentration il y a formation de 2 phases. Par chauffage, il y a un important dégagement de vapeurs nitreuses.

Un essai de solution chlorhydrique de fenchone a été préparé avec 0,08 g. de fenchone pour 25 cm³ de solution, acide à 21° Baumé. Il y a formation de 2 phases.

L'étude du p. r. de la fenchone en solution dans les acides minéraux a dû être abandonnée.

CHAPITRE VI

RÉSULTATS *(fin)*

Dérivés du camphre. — A. *Oxime.*

Système binaire camphre-oxime — alcool éthylique

Il a paru intéressant de comparer l'influence des solvants sur le p. r. des molécules de camphre et de son oxime, dans laquelle le groupement carbonyle a été remplacé par le groupement moins réactif

$=C=N-OH$. Un seul solvant a été employé, l'alcool éthylique absolu ou aqueux.

Les résultats obtenus montrent que la concentration n'a pas d'influence sur le p. r. de l'oxime en solution dans l'éthanol (à 15° C) pour un intervalle très large. (Concentration comprise entre 0,01 et 2,5). Le p. r. lu varie entre 36°33 et 36°65, ce qui ne dépasse pas l'ordre des erreurs d'expérience.

La courbe représentant la variation de la densité avec x, ne

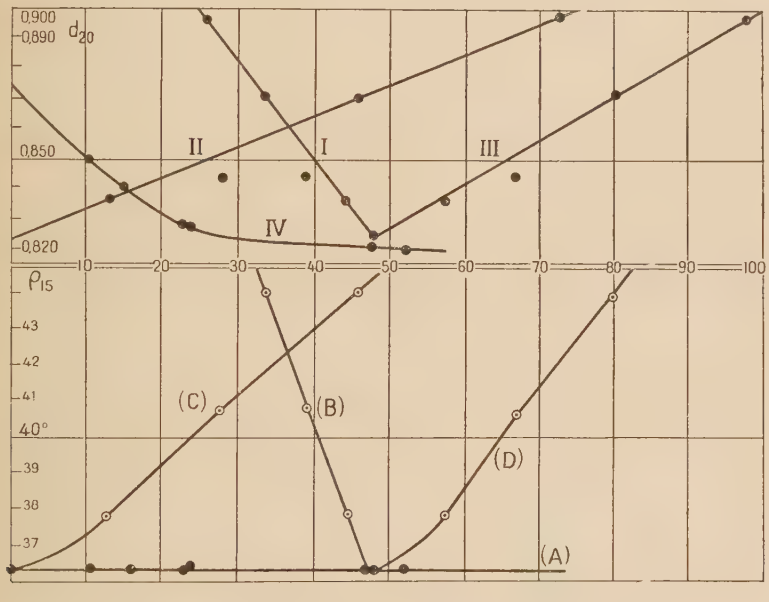


Fig. 29. — Camphre-oxime + Ethanol.

Courbe IV : $d_{20}^{20} = d(x)$.

Courbe A : $\rho_D^{15} = \rho(x)$.

Camphre-oxime + Ethanol + Eau.

Courbes I, II, III : $d_{20}^{16} = d(x)(x_{aq})$ (X).

$\rho_D^{15} = \rho(x)(x_{aq})$ (X).

présente aucune anomalie (fig. 29, courbe IV). Pour les grandes valeurs de x, la variation est faible, la densité tend vers une valeur limite.

Système ternaire camphre-oxime — alcool éthylique-eau

La préparation des solutions a été faite jusqu'à limite de solubilité de l'eau dans une solution de 1,422 g. d'oxime pour 25 cm³. L'introduction de 11,161 g. d'eau à 1,422 g. d'oxime complétée à 25 cm³ par 9,837 g. d'alcool donne une solution hétérogène à 2 phases liquides. Cette solution ne présente qu'une seule phase à partir de 27° C. L'introduction de moles d'eau amène l'augmentation de la valeur absolue du p. r. Les moles H_2O ont donc une influence notable sur le p. r. de l'oxime, tandis que l'alcool éthylique n'en a pas (fig. 29, courbes B, C, D).

La densité est une fonction linéaire de x_{aq}. Elle varie de 0,824 à 0,897 lorsque x_{aq} varie de 0,00 à 72,82. Le remplacement de la fonction cétonique du camphre par une fonction oxime a donc considérablement modifié l'influence d'un solvant comme l'alcool éthylique sur le p. r. de la molécule.

B. — *Acétal*.

Le groupement cétonique du camphre est un groupement non saturé permettant d'obtenir l'acétalisation sous l'action de l'orthoformiate d'éthyle

$$C_9H_{16} > C = (O - C_2H_5)_2.$$

Système binaire. — Les 10 essais préparés, et pour lesquels x varie entre 205,4 et 37,73, présentent un p. r. sensiblement constant, aux erreurs d'expérience près, très voisin de 23°, valeur trouvée pour l'acétal pur (les erreurs varient de 15′ à 40′ sur le p. r., elles sont les plus fortes pour les faibles concentrations). Les valeurs limites trouvées sont : 22°44 et 23°36. On pourrait conclure de ces résultats que la variation du p r. du camphre en solution dans l'alcool éthylique est due au groupement non saturé C=O puisque, lorsque celui-ci est saturé par acétalisation, cette variation n'existe plus.

Système ternaire. — Le premier échantillon d'acétal épuisé, on en a préparé un second, qui après purification présente un p. r. de 26°50. On a vérifié que, dans l'éthanol anhydre, cette valeur se retrouve.

Les solutions présentent, à 18° C un p. r. variant de 26°50 à 20°16. Cette valeur est atteinte pour la solution présentant la limite de solubilité. Toutes ces solutions contiennent 4,670 g. d'acétal/25 cm³. A 18°, la limite de solubilité est atteinte pour 2,158 g. d'eau et 14,488 g. d'alcool. Le p. r. diminue très rapidement avec l'apport des premières moles d'eau (1°20 par mole H_2O pour $x_{aq} = 5$, et 4° par mole jusqu'à 3 moles H_2O). La courbe représentative a une allure logarithmique.

Les densités des solutions croissent linéairement en fonction de x, x_{aq} et X. On peut écrire $d_{20}^{20} = 0,9167$, $x_{aq} = 0,826$.

On a introduit dans les solutions aqueuses une quantité légèrement supérieure à la quantité calculée de Na_2SO_4 anhydre et repris le p. r. après 8 jours. En opérant à 18° C, comme dans la première série d'essais, on obtient des rotations semblables à celles déjà trouvées, aux erreurs d'expérience près (8°26 au lieu de 8°33 ; 8°03 au lieu de 8° ; 7°43 au lieu de 7°53). Le sulfate de soude n'est donc pas un déshydratant assez fort pour prendre l'eau des solutions. On pourrait en conclure que les moles d'eau sont rentrées dans la formation d'une nouvelle molécule.

CHAPITRE VII

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE DU CAMPHRE

Taboury et Queuille (65) ont montré par l'étude de l'effet Raman et du spectre d'absorption infra-rouge que la combinaison entre 1 mole de cétone et les phénols ne possède plus la fréquence fonctionnelle. La cétone libre est absente pour des proportions molaires convenables. Lecomte, Gray et Taboury (66) ont montré que les spectres de ces complexes sont voisins de la somme des spectres des constituants. La fonction cétonique y est encore représentée par un couple de fréquences et non plus par une seule. Ce couple est déplacé vers les basses fréquences.

Baly, Mardsen et Stewart (67), étudiant dans la région moyenne ultra-violette le spectre du camphre en solution alcoolique remarquèrent l'existence d'une bande d'absorption dans la région de 3 000 Å, avec un maximum à 2870 Å. Hartley (68) obtint des résultats beaucoup moins sensibles que les précédents. Le camphre sublimé et condensé en gros cristaux ne semblait présenter aucune bande en solution alcoolique. En concentrant 10 fois plus les solutions, il obtint une légère bande qu'il attribua à la juxtaposition des groupes $-CO-CH_2-$. A partir de 3 340 Å, Darmois (5) a relevé une absorption très importante ne permettant les mesures qu'avec une cuve de moins de 1 mm. d'épaisseur. La solution méthylique de camphre présentait une bande d'absorption vers 2 900 Å. Hantzsch (69) puis Purvis (70), (71), (72), en comparant les spectres d'absorption du camphre et de son oxime attribuèrent la bande d'absorption à la fonction cétonique. Ce dernier (71) remarqua une bande identique dans le cas de la vapeur et dans celui des solutions éthyliques. Le changement de position des bandes d'absorption des solutions alcooliques de camphre en fonction de la concentration fut remarqué par Owen (73). Lucas et Schwob (74), dont le premier a émis la théorie des isomères

moléculaires du camphre, constatant une variation du spectre d'absorption avec les solvants et la concentration, de même qu'il y a modification du p. r. sous les mêmes influences, ont cherché l'origine de ces variations dans des associations moléculaires, essayant de ne pas établir de contradiction avec la théorie précédente. Les auteurs admettent que les moles dissoutes peuvent garder leur configuration et font l'hypothèse d'un couplage entre les résonateurs électroniques de la mole dissoute et les résonateurs des moles de solvant. Lucas (75) a montré, en 1930, qu'une théorie simple établit que les actions électrostatiques exercées entre ces résonateurs peuvent se traduire par un changement important dans les valeurs des fréquences d'oscillation.

Mme Ramart-Lucas (76) a trouvé que le maximum des bandes d'absorption pour le camphre en solution dans l'hexane était 2 880 Å. En solution acide, Lecomte et Perrichet (77) ont montré que le camphre présente une bande cétonique vers 2 850 Å; celle-ci disparaît en solution concentrée pour être remplacée par une absorption non sélective à partir de 2 900 Å. Les auteurs admettent, dans ce cas, la formation d'un composé comme le sel oxonium proposé par Baker.

Le spectre d'absorption du camphre à l'état de vapeur a été étudié dans la région ultra-violette. On s'est servi d'un tube cylindrique en pyrex de 20 cm. de longueur fermé par 2 fenêtres de quartz. On fait le vide après avoir introduit un échantillon de 5 g. environ de camphre parfaitement anhydre. La source lumineuse est un tube à hydrogène donnant un spectre continu ultra-violet. Les mesures faites à 15, 18, 50° C dans la région 4 100-2 500 Å n'ont pas révélé de bande d'absorption. Un autre spectrographe a permis d'étudier la région 2 500-1 900 Å. On y relève des bandes de Schumann. L'absorption est complète dans la région 2 000 Å.

Cette absorption continue remarquée sur tout le spectre dès 4 000 Å, devenant complète vers 2 000 Å, a beaucoup gêné les mesures, car dans plusieurs clichés des bandes d'absorption ont été obtenues, qu'on n'a pu caractériser.

On a par la suite employé le même montage en utilisant un tube de 100 cm. de longueur et en plaçant entre le tube à hydrogène et le tube à camphre une lentille convergente permettant d'obtenir un faisceau de rayons parallèles. Une seconde lentille L_2, dont la distance focale est 21,3 cm. est placée à 21,3 cm. de la fente. Un premier cliché de réglage montre que les aberrations de sphéricité de la lentille ne donnent pas un spectre régulier sur toute sa hauteur. L_2, après plusieurs essais, est placée à 2 cm. environ de la fente. Le spectre de l'hydrogène est alors régulier. Le tube à camphre est alors calorifugé et maintenu à 50°.

Chaque cliché porte un spectre du cuivre en référence et, côte à

côte, un spectre continu de l'hydrogène et celui de la lumière traversant l'atmosphère de camphre.

Une pose de 15′ donne un cliché du camphre dans lequel l'absorption est complète vers 2 050 Å. La plaque porte 2 bandes d'absorption presque invisibles : 2 056 et 2 068 Å. Avec une pose de 60′, on obtient une série de bandes d'absorption dont la longueur d'ondes voisine avec celle de la raie de cuivre 2 618 Å. L'absorption est alors totale à partir de 2 200 Å. Les bandes d'absorption présentent une arête du côté des plus petites longueurs d'ondes ; c'est la longueur d'ondes de cette arête qui est donnée. De plus, ces bandes fines semblent présenter une structure que nous n'avons pas pu déceler.

Les longueurs d'ondes correspondantes sont :

2 515,5 Å 2 536 Å 2 562 Å 2 575,5 Å 2 590 Å

Puis, en remontant vers les plus grandes longueurs d'ondes, on trouve une bande plus large. Entre :

2 608,5 Å et 2 622 Å soit 13,5 Å

Puis 3 nouvelles bandes étroites :

2 644 Å 2 671,5 Å 2 710,5 Å

La bande 2 536 Å ne semble pas être la raie d'absorption du mercure, qui pourrait être due à des traces de ce métal provenant de la pompe à diffusion ; elle est en effet plus large et ne figure pas sur le spectre obtenu avec un mélange de vapeur de camphre et d'alcool éthylique, pris dans les mêmes conditions.

Utilisant un autre spectrographe possédant un prisme beaucoup moins absorbant que le précédent, on a photographié la région 4 000-2 500 Å. Le tube est amené à 60° C par calorifugeage, les temps de pose sont de 30″ et 1′, le spectre présente, par rapport à celui de l'hydrogène dans les mêmes conditions, une absorption continue dans toute la partie photographiée. On trouve une raie fine due aux traces de mercure introduites par la pompe à diffusion, à 2 536,52 Å. Aucune bande d'absorption due à la présence du camphre sur le trajet des rayons n'est décelée.

En gardant le même dispositif, on introduit dans le second appendice du tube une ampoule contenant environ 2 g. d'alcool rigoureusement anhydre. Après l'obtention d'un bon vide (10^{-4} mm.), on brise l'ampoule d'alcool ; celui-ci se vaporise immédiatement. Le spectre obtenu montre encore, par comparaison avec celui de l'hydrogène, une absorption continue dans toute la région 2 500-4 000 Å. Les spectres

portent les 5 raies du silicium entre 2 528,52 Å et 2 514,32 Å. Le spectre d'absorption des vapeurs de camphre et d'alcool porte la raie d'absorption du mercure, et 2 bandes étroites, dont l'une coïncide sensiblement avec la 1re raie du silicium : 2 528,52 Å.

L'autre bande plus large présente un maximum d'absorption pour 2 590 Å.

Une étude analogue à celle des vapeurs de camphre pratiquée sur le mélange des vapeurs de camphre et d'alcool dans la région 2 500-1 800 Å a montré que l'absorption totale de la lumière ultraviolette dans le cas d'une pose de 60' commençait dans la région 2 100 Å, tandis que pour le camphre seul elle débutait à 2 200 Å environ (J. C. Pariaud et R. Ricard (78)).

En conclusion, les résultats suivants ont été obtenus :

Vapeurs de camphre. — Bandes d'absorption :

2 056 Å — 2 068 — 2 515 — 2 536? — 2 562 — 2 575,5,
2 590 — 2 608,5 — 2 644 — 2 671,5 — 2 710.

Vapeurs camphre + éthanol. — Bandes d'absorption :

2 528,5 — 2 590,

Les trois bandes 2 644, 2 671,5, 2 710, apparaissent très affaiblies et à peine perceptibles, dues probablement à des traces de camphre libre restant dans l'atmosphère camphre-alcool.

Il peut sembler extraordinaire que l'on n'ait pas retrouvé la bande d'absorption dans la région 2 850 Å. Il est probable qu'il faut trouver la raison dans le fait que le spectre obtenu est très dispersé. Cette remarque peut faire comprendre de même pourquoi on a trouvé de nouvelles bandes.

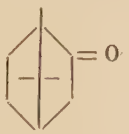
On peut conclure de cette étude spectrographique que la mole de camphre et celle du solvant subissent une interaction mutuelle : association molaire, couplage des résonateurs électroniques, qui fait disparaître le spectre d'absorption propre à la mole $C_{10}H_{16}.O$

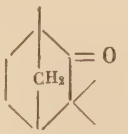
J'avais entrepris une étude des spectres Raman des solutions préparées. En cours d'exécution, j'ai eu connaissance du travail effectué par Anand et Narain (79) donnant les résultats obtenus dans le cas du camphre en solution. J'ai alors interrompu mes travaux. Ces auteurs ont établi le spectre Raman du camphre à l'état cristallin et dans des solutions saturées ; ils ont remarqué que les fréquences caractéristiques du camphre peuvent être déplacées sous l'influence de la molécule de solvant. De nouvelles fréquences apparaissent, dues à des vibrations relatives à la cétone et au solvant, et à des interactions.

CHAPITRE VIII

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Les molécules de camphre et de fenchone sont des molécules saturées, de formule brute $C_{10}H_{16}O$. Elles possèdent toutes deux un groupement carbonyle. Dans les travaux ci-dessus rapportés, une comparaison a été établie entre les deux molécules isomères :

Le camphre : 

La fenchone : 

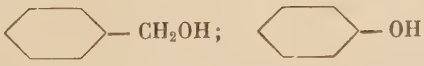
Dans le cas de la fenchone, les deux groupements méthyles créent un empêchement stérique supplémentaire. Si le groupement carbonyle porte une responsabilité dans la variation des propriétés optiques, on peut donc s'attendre à constater dans le cas de la fenchone, une réactivité inférieure.

I. *Influence du solvant.* — Le pouvoir rotatoire variant avec la concentration dans le cas de la plupart des solvants (hexane et éther exceptés) il paraît intéressant de comparer leur influence.

Les résultats comparatifs sont pour plus de simplicité groupés dans un seul tableau.

On voit que tous les solvants, sauf l'acétone, abaissent la valeur du pouvoir rotatoire du corps actif. Leur influence peut être chiffrée par la valeur de $\Delta\rho/\Delta x$ ce qui permet de les classer pour les deux molécules de camphre et de fenchone par ordre d'influence croissante :

CH_3OH ; C_2H_5OH ; C_4H_9OH ; $CH_2 = CH - CH_2OH$;



Il faut remarquer que l'ordre trouvé dans le cas du camphre est conservé dans celui de la fenchone. La présence de doubles liaisons ou de noyaux benzéniques qui, d'ordinaire, accroissent la réactivité des molécules, semble augmenter l'influence du solvant sur les propriétés optiques du corps actif.

Il fallait donc admettre l'existence d'interactions entre le corps et le solvant. L'hypothèse de Lucas (39) de l'existence, sous diverses configurations monomoléculaires, d'un passage d'une configuration à l'autre ayant lieu d'une manière discontinue, a été écartée par les

Solvants	Valeurs de x	$\Delta\rho/\Delta x$ Camphre	$\Delta\rho/\Delta x$ Fenchone
Alcool méthylique.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$ $15 < x < 35$		— 0°9 /mole — 0°6 » — 0°3 » — 0°266 »
Alcool éthylique.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$ $15 < x < 35$	— 2°0 /mole — 0°3 » — 0°166 » — 0°042 »	— 1°2 /mole — 0°433 » — 0°266 »
Alcool butylique normal	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$		— 1°2 /mole — 0°433 » — 0°266 »
Alcool isobutylique.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$		— 1°566/mole — 0°4 » — 0°333 »
Alcool allylique.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$	— 2°6 /mole — 0°4 » — 0°233 »	— 1°9 /mole — 0°3 » — 0°283 »
Alcool benzylique.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$		— 3°3 /mole — 0°666 » — 0°266 »
Acétone.	$0 < x < 5$ $5 < x < 10$ $10 < x < 15$ $15 < x < 35$	— 1°2 /mole — 0°05 » + 0°033 » + 0°083 »	
Phénol.	$0 < x < 5$	— 8°8/mole	— 5°9/mole

résultats obtenus avec l'oxime et l'acétal du camphre. En effet, ces diverses formes monomoléculaires n'auraient *a priori* aucune raison de ne pas se reproduire lorsque le groupement C=O est saturé. Or, dans le cas de l'acétal et de l'oxime, la disparition de la fonction cétone entraîne la disparition de l'influence du solvant. On a donc pensé que, vraisemblablement, la fonction cétone était le point de départ de la variation du p. r.

Trois sortes d'interaction pouvaient se produire :

1° Action due aux forces d'attraction créées entre les molécules.

2° Comme le pense Lucas dans un article plus récent (74), couplage

entre les résonateurs électroniques de la molécule dissoute et ceux de la molécule de solvant.

3° On peut admettre une action purement chimique.

Il n'est pas impossible de penser qu'une union labile se fait par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène fonctionnel (liaison-*hydrogène*).

$$C_9H_{16} > CO + R - O - H \leftrightarrows C_9H_{16} > CO \rightarrow H - O - R.$$

On sait que, dans le cas de certains aldéhydes ou cétones, cette union peut aller jusqu'à la formation d'un semi-acétal, par exemple dans le cas du chloral :

$$CCl_3 - CHO + C_2H_5OH \rightarrow CCl_3 - CH\begin{matrix}OH\\ O - C_2H_5.\end{matrix}$$

Dans le cas du phénol, le semi-acétal formé avec le camphre a été isolé :

$$C_9H_{16}CO + C_6H_5OH \rightarrow C_9H_{16}C\begin{matrix}OH\\ O - C_6H_5\end{matrix} \quad \text{ou} \quad C_{10}H_{16}O, C_6H_5OH.$$

Cette hypothèse explique la plus grande partie des phénomènes observés, et en particulier le rôle des différents radicaux des alcools ou du phénol.

Dans le cas de l'acétone, on peut admettre l'apparition d'une forme énolique de celle-ci. La disparition de l'énol expliquerait le retour vers le p. r. propre du camphre, pour les solutions à forte concentration en solvant.

L'hypothèse émise explique encore fort bien les phénomènes observés dans le cas de l'acétal et de l'oxime, en particulier la constance du p. r. de l'acétal en solution éthyl-alcoolique, la réactivité de la fonction cétone ayant été annulée. Dans le cas de l'oxime, l'interaction entre le groupement $= N - OH$ et l'alcool, qui aurait pu exister, ne s'est pas manifesté.

L'extrapolation de toutes les courbes représentant la variation du p. r. du camphre dans un solvant anhydre, pour $x = 0$, conduit à la valeur du p. r. propre à la molécule : + 55°. (Remarquons que la valeur 70°3 donnée par Gernez pour le camphre paraît trop forte).

II. *Influence de l'eau.* — Le p. r. des solutions varie avec leur concentration en eau. On a cherché à donner une interprétation de ces résultats et à comparer le rôle joué par la molécule H_2O en présence de différents solvants.

Camphre. — Les observations suivantes ont été faites :

Oxyde d'éthyle :

$0 < x_{aq} < 0{,}5 \quad \Delta\rho/\Delta x = -6°/\text{mole} \qquad 0{,}5 < x_{aq} < 1 \quad \Delta\rho/\Delta x = -6°/\text{mole}$

On a probablement défini ainsi l'influence propre jouée par 1 molécule d'eau sur une molécule de camphre, puisque le solvant est pratiquement sans action sur le p. r. du corps actif.

Alcool méthylique :

$0 < x_{aq} < 5$ $\Delta\rho/\Delta x = -0°1$/mole $5 < x_{aq} < 10$ $\Delta\rho/\Delta x = -0°3$/mole
$10 < x_{aq} < 15$ $\Delta\rho/\Delta x = -0°433$/mole

Alcool éthylique :

Dans un système binaire : $X = x$ $x_{aq} = 0$ (S. B.)
Dans un système ternaire : $X = x + x_{aq}$ (S. T.)

En prenant une valeur de X pour le système binaire, on trouve une valeur ρ_1 ; la même valeur de X dans le système ternaire donne une valeur différente : ρ observé. La variation est due au remplacement de x molécules de solvant par $x_{aq} = x$ molécules d'eau.

S. B. $x = X = 30$ $\rho_1 = 42°166$
S. T. $X = 30$ $x_{aq} = 7,8$ $\rho_{obs} = 36°50$

Le remplacement de 7,8 moles d'alcool par le même nombre de moles d'eau produit une chute de p. r. de — 5°7 ; mais l'influence des moles d'eau diminue lorsque leur nombre croît.

S. B. $x = X = 35$ $\rho_1 = 42°08$
S. T. $X = 35$ $x_{aq} = 15,5$ $\rho_{obs} = 35°50$

Alcool butylique normal :

$0 < x_{aq} < 5$ $\Delta\rho/\Delta x = -0,6$ mole $-5 < x_{aq} < 10$ $\Delta\rho/\Delta x = -0°066$/mole
$10 < x_{aq} < 15$ $\Delta\rho/\Delta_x = -0°033$/mole

Comme dans le cas précédent, l'influence de l'eau va en diminuant à mesure que le nombre des molécules augmente.

Alcool allylique :

S. B. $x = X = 10$ $\rho_1 = 40°17$
S. T. $X = 10$ $x_{aq} = 1,3$ $\rho_{obs} = 39°75$
S. B. $x = X = 15$ $\rho_1 = 39°$
S. T. $X = 15$ $x_{aq} = 8$ $\rho_{obs} = 37°83$

Alcool benzylique :

Quelle que soit la valeur de x_{aq} le p. r. est constant.

Phénol :

S. B. $x = X = 3,5$ $\rho_1 = 16°50$
S. T. $X = 3,5$ $x_{aq} = 0,5$ $\rho_{obs} = 20°17$
S. B. $x = X = 4$ $\rho_1 = 14°16$
S. T. $X = 4$ $x_{aq} = 1,15$ $\rho_{obs} = 23°17$

On voit que, dans ce cas seulement, le remplacement de molécules de phénol par des molécules d'eau accroît le p. r. du camphre ; de plus il semble réduire considérablement l'influence du phénol contenu dans le mélange. Le p. r. de la solution tend à reprendre la valeur de celui du camphre.

Il semble qu'il faille expliquer ce phénomène par un mécanisme analogue à celui de l'action des alcools sur la cétone, due au dipôle de la molécule H_2O.

$$C_6H_5 - O - H + H_2O \leftrightarrows C_6H_5 - O - H \leftarrow OH_2$$

Un nombre croissant d'atomes d'hydrogène du groupement fonctionnel du phénol serait ainsi rendu inactif.

Acétone :

S. B. $x = X = 25$ $\rho_1 = 49°50$
S. T. $X = 25$ $x_{aq} = 7,6$ $\rho_{obs} = 45°25$
S. B. $x = X = 35$ $\rho_1 = 50°33$
S. T. $X = 35$ $x_{aq} = 21$ $\rho_{obs} = 42°50$

Fenchone.

Oxyde d'éthyle :

S. B. $x = X = 2,58$ $\rho_1 = 65°66$
S. T. $X = 2,58$ $x_{aq} = 0,04$ $\rho_{obs} = 65°22$

Alcool méthylique :

S. B. $x = X = 10$ $\rho_1 = 31°92$
S. T. $X = 10$ $x_{aq} = 2,4$ $\rho_{obs} = 30°58$
S. B. $x = X = 20$ $\rho_1 = 30°$
S. T. $X = 20$ $x_{aq} = 4$ $\rho_{obs} = 29°34$

Alcool éthylique :

S. B. $x = X = 12$ $\rho_1 = 31°50$
S. T. $X = 12$ $x_{aq} = 1,8$ $\rho_{obs} = 29°0$
S. B. $x = X = 15$ $\rho_1 = 31°$
S. T. $X = 15$ $x_{aq} = 6$ $\rho_{obs} = 26°34$

Alcool butylique :

S. B. $x = X = 10$ $\rho_1 = 31°34$
S. T. $X = 10$ $x_{aq} = 1$ $\rho_{obs} = 31°$
S. B. $x = X = 20$ $\rho_1 = 28°75$
S. T. $X = 20$ $x_{aq} = 2$ $\rho_{obs} = 26°34$

Alcool isobutylique :

S. B. $x = X = 6$ $\rho_1 = 32°50$
S. T. $X = 6$ $x_{aq} = 1$ $\rho_{obs} = 31°34$
S. B. $x = X = 7$ $\rho_1 = 32°17$
S. T. $X = 7$ $x_{aq} = 2$ $\rho_{obs} = 30°$

Alcool allylique :

S. B. $x = X = 10$ $\rho_1 = 28^{\circ}50$
S. T. $X = 10$ $x_{aq} = 0,5$ $\rho_{obs} = 27^{\circ}58$
S. B. $x = X = 17,6$ $\rho_1 = 26^{\circ}66$
S. T. $X = 17,6$ $x_{aq} = 10,6$ $\rho_{obs} = 27^{\circ}58$

Alcool benzylique :

S. B. $x = X = 9,2$ $\rho_1 = 20^{\circ}34$
S. T. $X = 9,2$ $x_{aq} = 1,4$ $\rho_{obs} = 20^{\circ}83$
S. B. $x = X = 12$ $\rho_1 = 18^{\circ}83$
S. T. $X = 12$ $x_{aq} = 1,6$ $\rho_{obs} = 19^{\circ}25$

Phénol :

S. B. $x = X = 3,5$ $\rho_1 = 9^{\circ}50$
S. T. $X = 3,5$ $x_{aq} = 0,8$ $\rho_{obs} = 12^{\circ}84$
S. B. $x = X = 3$ $\rho_1 = 10^{\circ}42$
S. T. $X = 3$ $x_{aq} = 0,13$ $\rho_{obs} = 11^{\circ}08$

On voit que, dans tous les cas, l'influence de l'eau se fait sentir par une diminution du p. r., sauf : dans le cas du camphre, pour le phénol, dans le cas de la fenchone, pour le phénol, l'alcool allylique et l'alcool benzylique.

J'ai interprété ces résultats de la même façon que dans le cas des solvants anhydres : par la formation d'une union labile entre la cétone et l'eau.

$$C_9H_{16}CO + HOH \rightleftarrows C_9H_{16}CO \rightarrow HO - H$$
$$C_9H_{16}CO + HO - R \rightleftarrows C_9H_{16}CO \rightarrow HO - R$$

Cette union peut aller jusqu'à la formation d'un hydrate de la fonction cétone ou diol. Des corps semblables ont été isolés : la ninhydrine se présente cristallisée avec une molécule d'eau. L'acide oxalique se présente sous la forme d'un dihydrate stable dont la formule admise est : $C{\equiv}(OH)_3 - C{\equiv}(OH)_3$. L'action du diazométhane sur le cétène en présence d'eau permet d'obtenir l'hydrate correspondant à la cyclopropanone qui est un diol.

L'action de l'eau est donc d'autant plus sensible que le radical R est lourd et enlève de la réactivité au composé. Ainsi, dans le cas de l'alcool méthylique, la concurrence ne joue-t-elle en faveur de l'eau qu'après introduction de plusieurs molécules de celle-ci, à cause de la légèreté du radical.

Dans le cas de radicaux plus lourds, comme l'alcool butylique, l'influence de l'eau est immédiate et le p. r. décroît rapidement en fonction des premières molécules d'eau introduites, pour se stabiliser avant $x_{aq} = 5$.

Dans le cas de l'alcool benzylique et de l'alcool allylique, la présence du cycle C_6H_5 ou de la double liaison, augmentant la réactivité, explique la faible influence de l'eau.

Dans le cas de l'oxime du camphre, l'influence du solvant étant nulle tandis que celle de l'eau est appréciable, on a interprété ce résultat de la façon suivante : le groupement $=C=N-OH$ est beaucoup moins réactif que $C=O$. L'action de l'alcool éthylique est alors nulle sur le p. r. Dans le cas de l'eau au contraire, il est plus facile à la molécule $H-OH$ qu'a la molécule $R-OH$ de former un complexe. Celui-ci ne se formerait, dans le cas du camphre, que s'il y avait énolisation. L'étude spectrographique a montré le contraire.

III. *Comparaison entre le camphre et la fenchone.* — Les résultats ont été donnés ci-dessus pour chacune des molécules optiquement actives. Il suffit de rappeler un exemple pour le cas d'un solvant anhydre et un pour un solvant aqueux. Prenons celui du phénol par exemple :

Systèmes binaires :

Camphre : $0 < x < 5$ $\qquad \frac{\Delta\rho}{\Delta x} : -8^{\circ},80/\text{mole}$

Fenchone : $0 < x < 5$ $\qquad \frac{\Delta\rho}{\Delta x} : -5^{\circ},90/\text{mole}$

Systèmes ternaires :

Camphre : $0 < x_{aq} < 0,5$ $\qquad \frac{\Delta\rho}{\Delta x} : +7^{\circ},32/\text{mole}$

Fenchone : $0 < x_{aq} < 0,8$ $\qquad \frac{\Delta\rho}{\Delta x} : +4^{\circ},17/\text{mole}$

On vérifiera que les mêmes résultats sont obtenus dans le cas de tous les solvants. Cette constatation est en faveur de l'hypothèse de l'interaction et de la formation d'un complexe. En effet, dans le cas de la fenchone, l'empêchement stérique supplémentaire rend l'action moins facile et moins complète dans les mêmes conditions.

IV. *Influence de la température.* — La variation de la température déplace les équilibres obtenus à une température donnée, ceci d'une manière continue, tandis que dans le cas de variétés allotropiques ces propriétés varient d'une façon discontinue. Cette constatation est encore en faveur de notre hypothèse. On ne peut cependant tirer aucune conclusion générale, si ce n'est que la présence d'eau dans une solution fait que le p. r. de celle-ci tend vers une limite lorsque la température croît. Il semble que la présence de cette molécule freine les réactions qui se traduisent par des variations souvent considérables en fonction de t.

En résumé, l'étude des propriétés optiques des solutions de camphre et de fenchone peut conduire à l'émission de l'hypothèse de la formation de complexes, très probablement liés par « valence dative », entre les solvants et le corps actif. Ces complexes posséderaient un p. r.

propre. Celui déduit de la mesure de la rotation polarimétrique serait le p. r. pris par le mélange de 2 ou 3 (suivant le nombre de solvants) molécules optiquement actives.

L'étude spectrographique a donné des résultats parfaitement en accord avec cette hypothèse, puisqu'elle a montré, par le changement de place ou la disparition des bandes initiales, qu'il y avait formation d'autres composés, et exclu la présence de formes énoliques du camphre ou de la fenchone.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Lebeau et Courtois. — *Traité de pharmacie chimique*, 1938, 786.
(2) Bredt. — *Ber.*, 1893, **26**, 3047.
(3) Landolt. — *Ber.*, 1876, **9**, 901 ; *Liebigs Ann.*, 1877, **189**, 333.
(4) Landolt. — *Ber.*, 1888, **21**, 204.
(5) Darmois. — *C. R.*, 1910, **150**, 925.
(6) Vogel. — *Inaug. Dissertation*, Berlin, 1892.
(7) Peacock. — *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 1547.
(8) Von Kazay. — *Pharm. Post.*, 1911, **44**, 495.
(9) Umney. — *Perfumery Ess. Oil Record*, 1916, **7**, 46.
(10) Ciamician et Silber. — *Ber.*, 1910, **43**, 1340.
(11) Biot. — *C. R.*, 1852, **34**, 233 ; *Ann. Phys. Chim.*, 1852, **3**, 36, 257.
(12) Haller. — *Ann. Phys. Chim.*, 1892, **6**, 27, 392.
(13) Malosse. — *C. R.*, 1911, **153**, 56.
(14) Patterson, Dunn, Buchanan, London. — *J. Chem. Soc.*, 1932, 1715.
(15) Schoorl. — *Pharm. Weekblad*, 1927, **64**, 338.
(16) Perschke. — *Phys. Zeit.*, 1929, **35**, 17.
(17) Bodforss et Wennberg. — *Chem. Zentr.*, 1941, **1**, 508.
(18) Beckmann et Cohen. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 784.
(19) Wetterfors. — *Zeit. f. Phys.*, 1922, **8**, 229.
(20) Desesquelles. — *Arch. Pharm.*, septembre 1886.
(21) Paskris et Obermayer. — *Pharm. Post.*, 1888, 9.
(22) Buffalini. — *Gaz. Med. Ital. Lomb.*, 1875.
(23) Leger. — *Bull. Soc. Chim.*, 1890, **4**, 724 ; *C. R.*, 1890, **111**, 109.
(24) Tardy. — *Bull. Soc. Chim.*, 1902, **27**, 603.
(25) Lajoux. — *J. Pharm. Chim.*, 1917, **16**, 7, 79.
(26) Kremann et Odelga. — *Monatsch.*, 1921, **42**, 147.
(27) Gunther et Peiser. — *Zeit. Phys. Chem*, 1927, **128**, 189.
(28) Wood et Scott. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 1573.
(29) Fox et Barker. — *J. Chem. Soc. Ind.*, 1918, **37**, 270.
(30) Francis et Hill. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 2498.
(31) Lefevre et Tidermann. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 1731.
(32) Kremann, Wischo et Paul. — *Monatsch.*, 1915, **36**, 911.
(33) Hrynakowski et Jeske. — *Ber.*, 1938, **71-B**, 1425.
(34) Francis. — *J. Am. Pharm. Ass.*, 1941, **30**, 9, 229.

(35) Darmois. — *Ann. Chim. Phys.*, 1911, **8**, 22, 542 et 582.
(36) Longchambon. — *C. R.*, 1921, **173**, 89.
(37) Gernez. — *Ann. E. N. S.*, 1864, 32.
(38) Lowry et Cutter. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 604.
(39) Lucas. — *C. R.*, 1925, **181**, 45.
(40) Lucas. — *C. R.*, 1926, **182**, 378.
(41) Baker. — *J. Chem. Soc.*, 1932, **130**, 2, 2917 et 2923.
(42) Scagliarini et Saladini. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1923, **53**, 1, 135.
(43) Reddlien. — *J. Prakt. Chem.*, 1915, **91**, 2, 213.
(44) Longchambon. — *C. R.*, 1926, **182**, 769.
(45) Behal et Valeur. — *Traité de Chimie Organique*, **2**. 719.
(46) Lucas et Biquard. — *C. R.*, 1929, **189**, 1077.
(47) Naegeli. — *Ber.*, 1883, **16**, 494.
(48) Auwers. — *Ber.*, 1889, **22**, 904.
(49) Crismer. — *Bull. Soc. Chim.*, 1890, **3**, 3, 120.
(50) Behal. — *Bull. Soc. Chim.*, 1895, **3**, 13, 834.
(51) Angeli et Rimini. — *Gaz. Chim. Ital.*, 1896, **26**, 2, 34.
(52) Semon et Damerell. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1290.
(53) Vandoni et Desseigne. — *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **5**, 2, 1685.
(54) Walter. — *Zentralblatt*, 1900, **41**, 613.
(55) Benett et Donovan. — *Analyst.*, 1922, **47**, 148.
(56) Bryand et Smith. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 57.
(57) Vavon et Anziani. — *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **2**, 4, 2033.
(58) Sabetay. — *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1.419.
(59) Arbusow. — *Chem. Zentr.*, 1908, **2**, 1339 ; *Chem. Zentr.*, 1930, **1**, 3039.
(60) Mme Bredt-Salvesberg et Rumscheidt. — *J. Prakt. Chem.*, 1927, 115.
(61) Chapas et Pariaud. — *Bull. Soc. Chim.*, 1946, 523.
(62) Chapas et Pariaud. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 34.
(63) Pariaud et Chapas. — *Bull. Soc. Chim.*, 1948, 510.
(64) Pariaud et Chapas. — *C. R.*, 1948, **226**, 1.361.
(65) Taboury et Queuille. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 772.
(66) Lecomte, Gray, Taboury. — *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 774.
(67) Baly, Mardsen et Stewart. — *J. Chem. Soc.* 1906, **89**, 966.
(68) Hartley. — *J. Chem. Soc.*, 1908, **93**, 5, 961.
(69) Hantzsch. — *Ber.*, 1912, **45**, 553.
(70) Purvis. — *J. Chem. Soc.*, 1915, **107**, 643.
(71) Purvis. — *J. Chem. Soc.*, 1923, **123**, 2515.
(72) Purvis. — *J. Chem. Soc.*, 1925, **127**, 2771.
(73) Owen. — *Trans. Farad. Soc.*, 1930, **26**, 427.
(74) Lucas et Schwob. — *C. R.*, 1932, **194**, 2.296 ; *J. Phys. et Rad.*, 1932, **3**, 43.
(75) Lucas. — *C. R.*, 1930, **190**, 1497.
(76) Mme Ramart-Lucas. — *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1141.
(77) Lecomte et Perrichet. — *Revue d'optique*, 1935, **14**, 390.
(78) Pariaud et Ricard. — *C. R.*, 1948, **226**, 886.
(79) Anand et Narain. — *Ind. J. Phys.*, 1939, **13**, 3, 159.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Liaison Hydrogène.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 juin 1948.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

JEAN CABANNES

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

DÉPÔT LÉGAL : 1951, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1404, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 2395. — 7-1951.